MODERNE CHEMIE

Von

Sir William Ramsay

II. Teil

Systematische Chemie

22900304124

Med
K1488

Moderne Chemie.

Von

Sir **William Ramsay,**
K. C. B., F. R. S.

II. Teil.

Systematische Chemie.

Ins Deutsche übertragen

von

Dr. **Max Huth,**
Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

Zweite Auflage.

Halle (Saale).
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1914.

3c983567

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY
Coll. welMOmec
Call No. QD

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Jahre 1906, in welchem die vorhergehende Auflage dieses Buches erschien, hat sich die Vorstellung der Chemiker von dem Wesen der Elektriztät beträchtlich geändert. Es wird jetzt fast allgemein anerkannt, daß Elektrizität, oder vielmehr negative Elektrizität, eine Art Materie ist, welche sich allerdings von gewöhnlicher Materie durch die Kleinheit der Atome oder, wie man sie jetzt nennt, Elektronen, sowie auch durch deren Abneigung, von Materie getrennt zu bleiben, unterscheidet. Auch die Ideen der Chemiker über Elemente sind andere geworden, denn ein Metall wird von manchen Chemikern als eine Verbindung eines wirklichen Elementarstoffes mit einem oder mehreren Elektronen angesehen. In Wirklichkeit bedeutet das Symbol *Na* nicht mehr das Metall Natrium; gibt man einem Elektron das Symbol *E*, so ist das Metall *NaE*. Erst wenn das Natrium eine Verbindung eingeht, bildet es den elementaren Stoff, und zwar das Natrium-ion, *Na*. Wenn ein Element sein Elektron verliert, so wird es „positiv"; dieses Wort bedeutet also Abwesenheit eines oder mehrerer Elektronen. Ich habe in den Gleichungen, welche den elektrischen Zustand bei chemischen Umsetzungen wiedergeben, wie z. B. auf Seite 51 u. a., nichts verändert. Eine Unklarheit kann nicht eintreten, wenn man sich daran erinnert, daß das Zeichen „˙" ein Elektron bedeutet, während das Zeichen „′" der Abwesenheit eines Elektrons entspricht.

Es sei noch erwähnt, daß auch der Begriff des Wortes „Element" sich während der letzten Jahre verändert hat. Unzweifelhaft befinden sich Thorium, Radium und Aktinium

in fortwährender Zersetzung, indem sie in Helium und andere Formen der Materie übergehen, welche einen ebenso großen Anspruch haben, Elemente zu heißen, wie die schon längst bekannten Elementarkörper; die Verschiedenheit besteht nur darin, daß ihre Lebensdauer eine verhältnismäßig kurze ist. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher kurzlebigen Elemente sind, eben ihrer kurzen Lebensdauer wegen, kaum untersucht worden, mit Ausnahme von Niton.

Es liegen auch Beweise vor, daß die älteren und relativ stabileren Elemente durch geeignete Behandlung in einfachere Formen der Materie übergeführt werden können. Bis jetzt sind aber die hierfür erforderlichen Bedingungen noch nicht genügend präzisiert, um sie in einem solchen Buche, wie dem vorliegenden, behandeln zu können. Die Entwicklung der Wissenschaft schreitet so schnell fort, daß es sicher bald notwendig sein wird, die „Moderne Chemie“ den jüngsten Anschauungen entsprechend zu behandeln.

London, Oktober 1913.

William Ramsay.

Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen). Seite

Kapitel I . . . . . 1—38

Mischungen und Verbindungen 3. — Die Atmosphäre 4. — Die Analyse der Atmosphäre 6. — Die Heliumgruppe 7. — Verfahren zur Abscheidung der Elemente aus ihren Verbindungen 9. — Abscheidung der Elemente mit Hilfe des elektrischen Stromes 10. — Abscheidung eines Elementes aus einer Verbindung durch Temperaturerhöhung 16. — Abscheidung eines Elementes aus einer Verbindung durch Umsetzung 20. — Die Eigenschaften der Elemente 34.

Kapitel II . . . . . 39—63

Einteilung der Verbindungen 39. — Die Hydride 40. — Eigenschaften der Hydride 55. — Kohlenwasserstoffe 58.

Kapitel III . . . . . 64—86

Die Halide 64. — Kristallwasser 68. — Endothermische Verbindungen 75. — Valenz der Elemente 77. — Massenwirkung 79. — Oxydation und Reduktion 81. — Farbe der Ionen 82. — Ammonium- und Phosphoniumhalide 83.

Kapitel IV . . . . . 87—113

Oxyde und Hydroxyde, Sulfide und Hydrosulfide, Selenide und Telluride 87. — Hydroxyde und Säuren 87. — „Unlösliche Substanzen“ 88. — Indikatoren 93. — Herstellung von basischen Oxyden 95. — Eigenschaften der Hydroxyde 98. — Löslichkeitsprodukt 104. — Oxyde und Hydroxyde komplexer Gruppen 107. — Alkohole 109. — Aldehyde 110. — Äther 112.

Kapitel V . . . . . 114—127

Peroxyde 114. — Neutrale Oxyde, Gruppe I 115. — Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle 118.

Seite

— Oxydation vermittelst Salpetersäure 120. — Neutrale Oxyde, Gruppe II 122. — Komplexe Oxyde 122. — Spinelle 124.

Kapitel VI . . . . . 128—147

Basische Salze 128. — Karbonate und Thiokarbonate 131. — „Saure" Karbonate 134. — Karbonate von Radikalen 135. — Thiokarbonate 136. — Kohlenstoffhaltige Säuren 137. — Kieselsäuren und Silikate 141. — Orthosilikate 144. — Metasilikate 145. — Bisilikate 145.

Kapitel VII . . . . . 148—167

Elemente, deren Valenz eine ungerade Zahl ist 148. — Säurechloride 149. — Ortho-, Pyro- und Metasäuren 150. — Metaphosphorsäuren 152. — Nitrate 154. — Phosphate 154. — Arsenate 156. — Vanadate 157. — Thiosäuren 157. — Metasalze 158. — Sauerstoffärmere Verbindungen 159. — Phosphorige Säure 160. — Konstitution der phosphorigen Säure 161. — Nitrite 162. — Konstitution der Nitrite 162. — Arsenite 164. — Hypophosphite 164. — Hyponitrite 166.

Kapitel VIII . . . . . 168—203

Hypochlorite 169. — Chlorate 171. — Perchlorate 172. — Chlorperoxyd 172. — Hypobromite 173. — Hypojodite 174. — Jodsäure 174. — Perjodsäure 174. — Thermische Daten 175. — Säuren, die sich von Elementen mit geradzahliger Valenz ableiten 176. — Oxyde des Schwefels, Selens und Tellurs und die entsprechenden Säuren 176. — Isomere Sulfite 177. — Sulfite 179. — Säurechloride 180. — Chromate 182. — Chromsäure 183. — Manganate 184. — Permanganate 184. — Vereinfachte Gleichungen 185. — Molybdate, Wolframate und Uranate 185. — Schwefeltrioxyd 187. — Schwefelsäure 188. — Oxydierende Wirkung der Schwefelsäure 191. — Selensäure 192. — Tellursäure 192. — Sulfate, Selenate und Tellurate 193. — Salze von Alkoholradikalen 197. — Thiosulfate 198. — Jodometrie 199. — Hydrosulfite 200. — Thionate 201. — Sauerstoffreiche Säuren 202.

Seite

Kapitel IX 204–227

Analogie zwischen Oxyden und Nitriden 204. — Nitride 205. — Salze der Stickstoffwasserstoffsäure 205. — Amine 207. — Karbamate 208. — Karbamid 209. — Biuret 211. — Amide der Phosphorsäuren 211. — Amide der Schwefelsäuren 213. — Salze von komplexen Aminen 214. — Chromamine 215. — Kobaltamine 215. — Andere Amine 216. — Phosphide, Arsenide und Antimonide 218. — Cyanide 219. — Cyanwasserstoffsäure 220. — Isomere Cyanide 221. — Ferro- und Ferricyanide 223.

Kapitel X 228–238

Boride 228. — Karbide 229. — Silizide 231. — Legierungen 231. — Einteilung der Legierungen 231. — Konstitution der Legierungen 232. — Leicht flüssige Legierungen 234.

Anhang 239–243

Sachregister 239.

Zweiter Teil.

Systematische Chemie.

Kapitel I.

Verfahren zur Herstellung von Elementen. — Physikalische Eigenschaften der Elemente.

Mischungen und Verbindungen. — In früheren Zeiten unterschied man nicht zwischen einer Verbindung und einer Mischung. Alle auf künstlichem Wege hergestellten „unreinen“ Substanzen wurden „gemischte“ genannt. Erst als man eine richtige Vorstellung von dem Wesen der Elemente gewonnen und Dalton die nach ihm genannten Gesetze aufgestellt hatte, trennte man diese beiden Begriffe. Das endgültige Kriterium für eine Verbindung ist das Vorhandensein bestimmter Verbindungsverhältnisse, womit im allgemeinen eine Gleichartigkeit der Eigenschaften aller Teile, d. h. Homogenität, verbunden ist. Eine Substanz nennt man homogen, wenn alle ihre Teile eine gleiche Zusammensetzung zeigen. Diese Eigenschaft besitzt allerdings auch das Glas und die Luft, welches beide keine Verbindungen, sondern Mischungen sind. Eine Mischung kann, eine Verbindung muß homogen sein.

Ferner nimmt man gewöhnlich an, daß die Trennung der Bestandteile einer Mischung auf mechanischem oder wenigstens physikalischem Wege möglich ist, während dagegen die Elemente einer Verbindung sich nur auf chemischem Wege scheiden lassen. Es ist schwer, hier eine scharfe Grenze zu ziehen. Die Abscheidung des Kohlendioxyds aus dem Sodawasser durch Hitze ist in ihrer Art ähnlich der Trennung des Zuckers vom Wasser durch Verdampfen des letzteren, und doch nehmen wir

an, daß durch Lösen von Kohlendioxyd in Wasser sich eine Verbindung bildet, während durch Auflösen von Zucker in Wasser nur eine Mischung dieser beiden Körper erreicht wird. Im ersteren Falle muß man aus analogen Verbindungen einen Schluß ziehen. Aus den Formeln und dem Verhalten der Karbonate kann man mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß eine Lösung von Kohlendioxyd in Wasser tatsächlich die Verbindung, welche man Kohlensäure nennt, enthält.

Die Atmosphäre. — Bei Mischungen von Gasen ist diese Frage leichter zu entscheiden, denn in diesem Falle behält jedes Gas seine Eigenschaften bei. Man nimmt an, daß z. B. die Atmosphäre ein Gemisch von folgenden Gasen ist:

Stickstoff	78,16 %,
Sauerstoff	20,90 „
Argon usw.	0,94 „
	100,00 %,

wenn man von geringen Mengen Wasserdampf, Kohlendioxyd und Ammoniak, die beständig wechseln, absieht.

Diese Behauptung kann in verschiedener Weise bewiesen werden:

1. Die Dichte der Luft ist gleich dem Mittel aus den Dichten ihrer Bestandteile unter Berücksichtigung des Verhältnisses, in welchem sie in der Luft enthalten sind; so unterscheidet sich die Dichte der Mischung von atmosphärischem Stickstoff und Argon von der aus ihren Gewichten und dem Mischungsverhältnisse berechneten Zahl nur um $^1/_{40\,000}$. Eine solche Übereinstimmung findet sich bei gasförmigen Verbindungen nur dann, wenn deren Bestandteile in gleichen Volumverhältnissen in der Verbindung enthalten sind, wie im Chlorwasserstoff. Die oben erwähnte Mischung erfüllt diese Bedingung durchaus nicht.

2. Die Bestandteile der Luft können durch Diffusion voneinander getrennt werden. Thomas Graham fand, daß die Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen durch eine Öffnung oder durch eine poröse Scheidewand umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus ihren Dichten sind. Luft wurde durch Diffusion mit Sauerstoff und Argon angereichert, da der leichtere Stickstoff schneller diffundiert. Die Ausströmungsgeschwindigkeiten des Stickstoffs, Sauerstoffs und Argons verhalten sich wie

$$\frac{1}{\sqrt{14}} : \frac{1}{\sqrt{16}} : \frac{1}{\sqrt{20}},$$

Sauerstoff und Argon diffundieren langsamer, bleiben also zuletzt übrig.

3. Die Bestandteile der Luft können auch durch Lösen in Wasser voneinander getrennt werden. Während etwa 3 Volumprozente Sauerstoff in Wasser löslich sind, lösen sich vom Stickstoff nur etwa 1,5, vom Argon dagegen etwa 4,1 Volumprozente. Wenn man also Luft mit Wasser schüttelt, werden die gelösten Volumina sein:

Sauerstoff $3 \times 20{,}90$, Stickstoff $1{,}5 \times 78{,}16$ und Argon $4{,}1 \times 0{,}94$; sie verhalten sich dann wie 63 : 117 : 3,8. Man sieht daraus, daß der Gehalt an Stickstoff beträchtlich abgenommen hat.

4. Die in der Luft enthaltenen Elemente sind darin in keinem atomistischen Verhältnisse vorhanden. Um die relative Anzahl der Atome dieser Elemente zu bestimmen, muß man den Prozentgehalt eines jeden durch sein Atomgewicht dividieren. Wir haben dann:

$$\text{Stickstoff } \frac{78{,}16}{14} = 5{,}58, \quad \text{Sauerstoff } \frac{20{,}9}{16} = 1{,}31,$$

$$\text{Argon } \frac{0{,}94}{40} = 0{,}024.$$

Diese Zahlen stehen zueinander in keinem einfachen Verhältnisse.

Endlich kann man noch durch Destillation flüssiger Luft den flüchtigeren Stickstoff von dem weniger flüchtigen Sauerstoff und Argon trennen.

Aus diesen und noch anderen, hier nicht genannten Gründen schließt man, daß die Luft ein Gemisch ist.

Die Analyse der Atmosphäre ist jedoch immer auf chemischem Wege ausgeführt worden, da die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften ihrer Bestandteile nicht genügend ausgeprägt ist, um für eine scharfe Trennung verwendet zu werden. Viele Elemente vereinigen sich beim Erhitzen an der Luft mit dem Sauerstoff zu einer nicht flüchtigen Verbindung. Das geeignetste Element hierfür ist Kupfer. Man füllt ein Rohr aus hartem Glase mit Kupferdrehspänen, stellt sein Gewicht fest und läßt, nachdem es auf Rotglut erhitzt ist, ein bestimmtes Volum Luft hindurchgehen.

Der Sauerstoff der Luft verbindet sich unter diesen Verhältnissen mit dem Kupfer zu nicht flüchtigem, schwarzem Kupferoxyd. Die Gewichtszunahme des Rohres ergibt das Gewicht des Sauerstoffs, welcher in dem abgemessenen Luftvolum enthalten war. Gewöhnlich wird jedoch die Luft volumetrisch analysiert, indem man einem gemessenen Luftvolum den Sauerstoff durch brennenden Phosphor oder durch eine Lösung von pyrogallussaurem Kali entzieht. Das zurückbleibende Gas ist eine Mischung von Stickstoff, Argon und den diesem Gase verwandten Elementen. Die Trennung dieser Gase voneinander wird im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

Die verschiedenen Verfahren, welche zur Abscheidung von Elementen aus ihren Verbindungen angewendet werden, wurden schon in Teil I erwähnt. Es gibt aber eine Gruppe von Elementen, deren erstes Glied das Helium ist, welche keine Verbindungen bilden und daher nur in freiem Zustande gefunden werden. Wir wollen mit dieser Gruppe beginnen.

Die Heliumgruppe. — Alle diese Elemente sind bei Lufttemperatur gasförmig und daher in der atmosphärischen Luft zu finden. Sie sind sogar im flüssigen Zustande farblos, ohne Geruch und Geschmack und lösen sich nur sehr wenig in Wasser. 100 Volumina Wasser nehmen bei 15 ^{0} nur 4,1 Volumina Argon auf. Die Darstellung dieser Elemente geschieht derart, daß man sie gemeinsam zunächst von den anderen Bestandteilen der Luft und dann voneinander trennt.

Die Luft, welche also keine Verbindung, sondern eine Mischung von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Wasserdampf und den Gasen der Heliumgruppe ist, unterhält die Verbrennung, da sich der in ihr enthaltene Sauerstoff mit den meisten anderen Elementen verbindet. Lassen wir die Luft zunächst durch ein Rohr gehen, welches mit einer Mischung von Ätzkali und Kalk gefüllt ist, um die Kohlensäure zurückzuhalten, und durch ein mit Schwefelsäure gefülltes **U**-Rohr, welches ihr den Wasserdampf und Ammoniak entzieht, und leiten wir sie schließlich über rotglühendes Kupfer oder ein anderes auf Rotglut erhitztes Metall, das sich mit Sauerstoff verbindet, so wird auch dieser zurückgehalten, und man erhält nur den Stickstoff mit den Elementen der Heliumgruppe. Diesem Gemisch kann der Stickstoff auf zweierlei Weise entzogen werden. Die eine Methode wendete Cavendish an, als er nachzuweisen suchte, daß der atmosphärische Stickstoff eine homogene Substanz ist. Zu diesem Zwecke mischte er atmosphärischen Stickstoff mit Sauerstoff und ließ elektrische Funken in dem Gemisch überspringen. Letzteres befand sich in einem Rohre, welches ein wenig Ätznatron enthielt. Die Funken bewirken eine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff. Es entsteht Stickstoffdioxyd, NO_2, das sich mit dem Ätznatron unter Bildung von Natriumnitrat und Natriumnitrit, $NaNO_3$ und $NaNO_2$

vereinigt. Cavendish erhielt einen Rückstand von nicht mehr als $^1/_{120}$ des angewandten Stickstoffs. Er schloß daraus, daß der atmosphärische Stickstoff, wenn er nicht homogen war, nur Spuren eines anderen Gases enthalten könnte. Die zweite Methode besteht darin, daß atmosphärischer Stickstoff über rotglühendes Magnesium oder noch besser über eine Mischung von Magnesiumpulver und Kalk, welche Kalzium bildet, geleitet wird. Das Magnesium oder Kalzium bindet den Stickstoff und die inaktiven Gase bleiben übrig.

Um diese Gase voneinander zu trennen, bringt man sie unter Druck in eine Glaskugel und kühlt sie auf -185^0 ab, indem man sie in flüssige Luft taucht. Das Argon, Krypton und Xenon verdichten sich zu einer Flüssigkeit, in welcher Neon und Helium gelöst bleiben. Entfernt man dann die Kugel aus der flüssigen Luft, so steigt ihre Temperatur, und Helium und Neon entweichen zuerst mit viel Argon, dann destilliert Argon, und Krypton und Xenon bleiben zuletzt übrig. Wiederholt man diesen Prozeß der „fraktionierten Destillation“ häufiger, so kann man Argon, Krypton und Xenon voneinander und von Helium und Neon trennen, die als Mischung zurückbleiben, da sie beide bei der Temperatur der flüssigen Luft gasförmig sind.

Um das Helium von Neon zu trennen, muß man seine Zuflucht zum flüssigen Wasserstoff nehmen. Das Verfahren, Wasserstoff zu verflüchtigen, ist im Prinzip das der Verflüssigung der Luft, welches auf Seite 34 beschrieben wird. Der Wasserstoff wird durch einen Druck von 200 Atmosphären komprimiert und dann auf -205^0 abgekühlt, indem man ihn durch eine Kupferschlange gehen läßt, welche sich in flüssiger, unter niedrigem Druck siedender Luft befindet. Dehnt sich dann das Gas aus, so sinkt seine Temperatur noch weiter, und indem dieses kältere Gas aufwärts geleitet wird, kühlt es die Rohre

ab, durch welche das komprimierte Gas geht. Schließlich erhält man so den Wasserstoff als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Temperatur annähernd — 253 ° ist. Wenn mit dessen Hilfe eine Mischung von Neon und Helium auf — 253 ° abgekühlt wird, so gefriert das erstere, während das letztere gasförmig bleibt. Dieses kann mit Hilfe der Pumpe entfernt werden und dann kann auch das Neon, nachdem seine Temperatur erhöht wurde, in reinem Zustande abgesaugt werden.

Helium kann außerdem durch Erhitzen gewisser Arten von Pechblende oder Uraninit, einem Mineral, das hauptsächlich aus Uranoxyd besteht, erhalten werden. Dieses Element entweicht gasförmig vermischt mit Spuren von Argon und Krypton. Alle diese Gase geben sehr auffallende Spektren. Das des Heliums wurde gelegentlich der Sonnenfinsternis von 1868 in der Chromosphäre, der gefärbten Sonnenatmosphäre, beobachtet. Da zu jener Zeit dieses Element auf der Erde noch nicht entdeckt war, und seine Existenz durch die helle gelbe Linie, die charakteristischste seines Spektrums, in der Sonnenatmosphäre gefunden wurde, gab man ihm den Namen „Helium".

Von der Mischung dieser inaktiven Gase enthalten 100 Volumina Luft 0,937 Volumina. Der Hauptbestandteil derselben ist Argon, die Volumina aller anderen Bestandteile zusammen betragen wahrscheinlich nicht mehr als $^1/_{400}$ des Argons. Man kann also mit Recht behaupten, daß in der Luft weniger Xenon als Gold im Meerwasser ist[1]).

Verfahren zur Abscheidung der Elemente aus ihren Verbindungen. — Die Verfahren zur Herstellung der anderen Elemente sind einerseits bedingt durch den Kostenpunkt der Verbindung, aus der das Element dargestellt werden soll, und andererseits durch die Schwierig-

1) Siehe Seite 37.

keit der Darstellung. Bei Elementen, welche in großen Mengen in den Handel kommen, wie z. B. Eisen, wird das Herstellungsverfahren hauptsächlich von dem Kostenpunkt des Erzes und ferner von den Operationen, die erforderlich sind, um das Metall in einem für den Handelszweck genügenden Reinheitsgrade herzustellen, abhängig sein. Soll dagegen für wissenschaftliche Zwecke ein vollkommen reines Eisen hergestellt werden — z. B., um seine elektrischen Eigenschaften zu bestimmen —, dann kommt der Kostenpunkt nicht in Betracht, die dafür angewandten Verfahren werden naturgemäß sehr kostspielig sein. In der folgenden Beschreibung geben wir jedoch nur die gewöhnlichen Herstellungsarten.

Bei der Wahl der Darstellungsverfahren sind auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elementes, das erzeugt werden soll, maßgebend. Einige Elemente sind flüchtig und lassen sich mehr oder weniger leicht durch Destillation von dem Materiale trennen, aus dem sie gewonnen werden. Manche Elemente werden vom Wasser angegriffen, während andere unangegriffen bleiben. Es gibt ferner Elemente, die bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen schmelzen und so gewonnen werden können, während andere nur bei der außerordentlich hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens im metallischen Zustande erhalten werden. Bevor man daher ein Verfahren zur Herstellung eines Elementes wählt, muß man seine Eigenschaften kennen. Die Herstellung der übrigen Elemente wird daher von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

1. Abscheidung der Elemente mit Hilfe des elektrischen Stromes.

a) Aus geschmolzenen Salzen. — Bedingung hierfür ist, daß das Salz bei einer bequem zu erreichenden, d. h. unter Rotglut liegenden Temperatur schmilzt. Ferner müssen bei Metallen, die auf den Markt gebracht werden

sollen, die als Ausgangsprodukt dienenden Salze billig zu erhalten und die Metalle leicht aus den Salzen abzuscheiden sein.

Dieses Verfahren führte Sir Humphry Davy zur Entdeckung der Alkalimetalle, des Kaliums und Natriums. Er stellte sie zum ersten Male dar, als er den Strom einer Batterie mit hoher Spannung durch das Hydroxyd, das er auf einem Stück Platinblech geschmolzen hatte, leitete. Das Metall war nur einen Augenblick sichtbar, denn es stieg von der Platindrahtelektrode auf und verbrannte sofort, als es mit der Luft in Berührung kam.

In der Regel sind jedoch die Chloride die für die Elektrolyse geeignetsten Salze. Unter Berücksichtigung der wohlbekannten Tatsache, daß der Schmelzpunkt einer Verbindung durch „Verunreinigungen“ erniedrigt wird, verwendete man lieber eine Mischung von Chloriden, als ein reines Chlorid. In diesem Falle wird ein Element vor dem anderen abgeschieden. Da die Anode gegen die Wirkung des Chlors beständig sein muß, macht man sie meist aus Kohlenstoff, welcher sich nicht direkt mit Chlor vereinigt. Die Kathode kann aus Eisen oder einem anderen Metalle bestehen, welches nicht Neigung hat, sich mit dem darzustellenden Metalle zu legieren, wenigstens bei den angewandten Temperaturen nicht. Sie kann auch ein Eisengefäß sein, in welchem das Chlorid geschmolzen erhalten wird.

Die Elemente, die in dieser Weise dargestellt werden, sind: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Beryllium, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium. Die ersten fünf sind leicht schmelzbare, weiße, weiche Metalle, die beim Erhitzen an der Luft verbrennen und daher auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre aufbewahrt werden müssen. Von Wasser werden sie auch angegriffen, indem sie Wasserstoff frei machen und Hydroxyde *MOH* bilden. Ihre Dichte ist so gering, daß sie auf ihren geschmolzenen Salzen schwimmen. Sie

müssen daher im Innern einer glockenförmigen Eisenelektrode oder einer Tonglocke, durch welche eine Eisenkathode geführt ist, abgeschieden werden. Beryllium und Magnesium stellt man besser aus einer Mischung ihrer Chloride mit Kaliumchlorid dar. Das Magnesium schmilzt und sammelt sich am Boden des Topfes an, der in diesem Falle die Kathode sein kann. Diese beiden Metalle sind hart und weiß, Magnesium schmilzt bei etwa 750 °, Beryllium bei etwa 1200 °. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen beide mit glänzender Flamme. Magnesium wird deshalb hauptsächlich für Signalzwecke verwendet. Das Metall wird noch heiß drahtförmig ausgezogen und dann in Bandform gewalzt. Dieses Band verbrennt mit außerordentlich heller Flamme, indem sich das Oxyd MgO bildet. Kalzium, Strontium und Barium sind auch weiße Metalle, sie wurden durch Elektrolyse ihrer Zyanide $M(CN)_2$ dargestellt, welche bei einer niedrigeren Temperatur schmelzen als die Chloride. Kalzium wird auch technisch aus seinem geschmolzenen Chloride dargestellt. Die Kathode besteht hierbei aus einem Eisenstab, welcher allmählich in die Höhe gezogen wird. Das Kalzium bildet hierbei eine metallische Stange, welche so in beliebiger Länge erzeugt werden kann. Diese Metalle werden vom Wasser leicht angegriffen, indem sich die Hydroxyde $M(OH)_2$ bilden. Nur zwei von diesen erwähnten Metallen finden technische Verwendung, nämlich Natrium und Magnesium.

Für das Aluminium, das auch in großer Menge dargestellt wird, dient als Ausgangsmaterial der Bauxit, aus dem zunächst reine Tonerde, Aluminiumoxyd, erzeugt wird. Die Tonerde wird in geschmolzenem Kryolith, einem Aluminium-Natriumfluorid der Formel Na_3AlF_6 gelöst, von welchem in Grönland Lager vorhanden sind. Während der Elektrolyse sinkt das Aluminium auf den Boden des Tiegels und wird abgestochen, wenn sich eine genügende Menge angesammelt hat. Das „Flußmittel“

wie der Kryolith genannt wird, wird wieder geschmolzen und darin eine weitere Menge Tonerde gelöst. Das Metall ist ziemlich hart, weiß, dehnbar, hämmerbar und nimmt beim Polieren hohen Glanz an. Es ist sehr leicht (etwa $2^1/_2$mal so schwer als Wasser), wird bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft nicht leicht oxydiert und auch von Wasser nicht angegriffen.

b) Aus gelösten Salzen. — Gallium, ein zinnweißes, hartes Metall, das sehr selten ist, und nur in einigen Zinkerzen vorkommt, wird aus der Lösung seines Hydroxydes in Ätzkali niedergeschlagen. Kupfer, welches, wie wir weiter unten sehen werden, in rohem Zustande durch Umsetzung gewonnen wird, wird durch Elektrolyse gereinigt. Es ist von außerordentlicher Wichtigkeit für elektrische Leitungen reines Kupfer zu verwenden. Obwohl zwar Kupfer einer der besten Leiter für Elektrizität ist, wächst sein Widerstand schon durch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen ganz enorm. Für die Raffination des Kupfers werden dicke rechteckige Platten von Rohkupfer gegenüber dünnen Blechen von reinem Kupfer in ein saures Kupfersulfatbad, $CuSO_4$ aq. eingehängt. Die dicke Platte ist Anode, das dünne Blech Kathode. Das Schwefelsäureion SO_4'' wird an der Anode abgeschieden, löst von der dicken Platte Kupfer und bildet Sulfat, während das Kupferion $Cu^{\cdot\cdot}$ seine Ladung an der Kathode abgibt und sich an ihr abscheidet, wodurch die Dicke des Bleches wächst. Die Verunreinigungen Arsen, Antimon und Eisen bleiben in Lösung, während sich ein Schlamm abscheidet, der neben Silber und Gold noch Spuren vieler anderer Metalle enthält. Kupfer ist ein rotes, sehr schmiedbares und dehnbares Metall, das bei 1330 ° schmilzt.

Eisengegenstände werden oft „Nickel plattiert“ oder wenigstens mit einem dünnen Nickelüberzug bedeckt. Dieses Metall ist weiß, hart und behält auch an der

Luft seinen Glanz, da es nicht leicht oxydierbar ist. Dieser Überzug wird in der Weise hergestellt, daß der zu überziehende Gegenstand als Kathode und eine Nickelplatte als Anode in eine Lösung von Kalium-Nickeloxalat gehängt wird. Eisengegenstände werden vor dem Vernickeln zunächst verkupfert. Silber und Gold werden am besten aus ihren Kaliumdoppelzyaniden abgeschieden. Man verwendet diese Salze, weil dann der Niederschlag dichter und gleichförmiger wird, als bei Verwendung von Halogensalzen. Bei dem Überziehen von Gegenständen muß sehr auf die Stromdichte geachtet werden, d. h. auf das Verhältnis des Stromes zur Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes. Ist sie zu hoch, so fällt das Metall in schwammiger, nicht haftender Form aus.

Um die Veränderungen, die bei einer solchen Elektrolyse auftreten, zu veranschaulichen, wollen wir die Abscheidung von Silber betrachten. Wie schon gesagt, wird dazu das Doppelzyanid verwendet. Seine Formel ist $KAg(CN)_2$, die Ionen sind $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2'$. Gleichzeitig sind jedoch auch wenig $Ag^{\cdot}$- und CN'-Ionen vorhanden. Von diesen letzteren wird metallisches Silber an der Kathode abgeschieden. Sobald deren Menge geringer geworden ist, werden neue Ionen durch Zersetzung des komplexen Ions $Ag(CN)_2'$ gebildet. Diese Bildung und Abscheidung der Silberionen dauert an, bis die gewünschte Silbermenge niedergeschlagen ist. Ähnliche Vorgänge spielen sich bei der elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Gold ab.

Die jetzt üblichen Verfahren zur Herstellung von Chlor und Ätznatron aus Salz liefern ungeheure Mengen Wasserstoff. Salz wird in Wasser gelöst und die Lösung in einen Bottich gefüllt, der durch eine poröse Scheidewand in zwei Teile geteilt ist. In dem einen derselben befindet sich die aus Kohlenstäben bestehende Anode, während der andere Teil die Kathode enthält, die aus

Kupferplatten hergestellt sein kann. Die Ionen sind $Na^{\cdot}$ aq und Cl' aq. Das Chlor wird an der Anode, das Natrium an der Kathode abgeschieden; dieses Metall reagiert jedoch sofort mit dem Wasser und bildet Ätznatron: $2\,Na + 2\,HOH = 2\,NaOH + H_2$. Daher erklärt sich die Abscheidung des Wasserstoffs. Brom und Jod können in derselben Weise wie Chlor freigemacht werden, wenn Kalium- oder Natriumbromid oder -jodid anstatt des Chlorides angewendet werden. Fluor wirkt sofort auf Wasser ein und setzt Sauerstoff in Form von Ozon, O_3, in Freiheit, es kann daher aus der wässerigen Lösung eines Fluorides nicht dargestellt werden. Man fand jedoch, daß flüssiger Fluorwasserstoff eine ionisierende Wirkung ausübt. Wenn man nämlich einen Strom zwischen Platiniridiumelektroden (eine Legierung, die durch Fluor weniger angegriffen wird, als andere Leiter) durch eine Lösung von Kaliumhydrofluorid, HKF, in reinem flüssigen Fluorwasserstoff H_2F_2 bei -30^0 leitet, so entwickelt sich an der Anode Fluor, ein hellgelbes Gas mit sehr charakteristischem, etwas den anderen Halogenen Chlor, Brom und Jod gleichendem Geruche, während an der Kathode Wasserstoff entweicht, der durch Einwirkung von Kalium auf Fluorwasserstoff entstanden ist. Fluor siedet bei -195^0, Chlor bei -35^0, Brom bei 59^0 und Jod, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, schmilzt bei 114^0 und siedet bei 184^0. Die Farben dieser Elemente zeigen auch eine Abstufung. Chlor ist grünlichgelb, Brom ist rot, sowohl flüssig als dampfförmig, und Jod ist in festem Zustande blauschwarz und als Dampf violett. Diese drei Elemente sind etwas löslich in Wasser, mehr jedoch in Lösungen ihrer Salze. Man hat jüngst gefunden, daß noch andere ionisierende Agenzien als Wasser gebraucht werden können. Lithiumchlorid ist in Pyridin, einer Verbindung der Formel C_5H_5N, löslich, so daß das Metall aus einer solchen Lösung auf einer Platinkathode elektrolytisch nieder-

geschlagen werden kann. Pyridin greift das Metall nicht an, absorbiert jedoch sehr heftig Chlor.

2. Abscheidung eines Elementes aus einer Verbindung durch Temperaturerhöhung.

Dieses Verfahren wird praktisch nur zur Herstellung von Sauerstoff und von Chlor, Brom und Jod verwendet. Es können jedoch auf diese Weise noch viele andere Elemente dargestellt werden, falls die durch Erhitzen zersetzte Verbindung keine Neigung hat, sich beim Erkalten wieder zurückzubilden. Diese Fälle wollen wir zuerst betrachten.

Gewöhnliches Leuchtgas besteht hauptsächlich aus Methan, CH_4, Äthylen, C_2H_4, Kohlenoxyd, CO, und Wasserstoff, der fast 50 % des Gasvolums ausmacht. Dieser Wasserstoff entsteht, zum Teil wenigstens, durch Zersetzung seiner Verbindungen mit Kohlenstoff, wenn diese in Berührung mit der rotglühenden Wandung der Retorte kommen, in welcher die Kohle destilliert wird. Der Kohlenstoff scheidet sich als dichte schwarze Masse auf dem Eisen ab und wird von Zeit zu Zeit mit einem Meißel losgeschlagen, der Wasserstoff entweicht und mischt sich mit den anderen Gasen. Die Kohle aus den Retorten wird zur Herstellung von Bogenlichtkohle, für Anoden von Bunsen- und anderen galvanischen Elementen, sowie als Anoden für elektrochemische Prozesse verwendet.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit Stickstoff (Ammoniak, NH_3), Schwefel, Selen und Tellur (Schwefel-, Selen-, Tellurwasserstoff, H_2S, H_2Se, H_2Te), Phosphor, Arsen und Antimon (PH_3, AsH_3, SbH_3), welche alle bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, werden zersetzt, wenn man sie durch ein rotglühendes Rohr leitet. Ammoniak wird in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt, die beide gasförmig entweichen. Wendet man eines der anderen oben erwähnten Gase an, so entweicht der Wasserstoff, während sich der Schwefel usw. in den kälteren Teilen des Rohres niederschlägt.

Die Oxyde des Rutheniums, Rhodiums, Palladiums, Silbers, Osmiums, Iridiums, Platins, Goldes und Quecksilbers werden bei Rotglut zersetzt, ebenso die Chloride, Bromide, Jodide und Sulfide, mit Ausnahme der des Silbers und Quecksilbers.

Keines dieser Verfahren wird praktisch zur Herstellung dieser Elemente benutzt. Wie schon erwähnt, wird diese Methode hauptsächlich zur Erzeugung von Sauerstoff verwendet. Dieses Gas ist wahrscheinlich schon von älteren Forschern in unreinem Zustande hergestellt worden, nahezu rein jedoch erzeugte es zuerst Priestley und gleichzeitig Scheele im Jahre 1774. Priestley erhitzte Quecksilberoxyd, das sich nach der Gleichung zersetzt:

$$2\,HgO = 2\,Hg + O_2.$$

Lavoisier wies nach, daß es möglich ist, durch Erhitzen von Quecksilber mit einem gemessenen Luftvolum Quecksilberoxyd zu erzeugen. Er trennte dann das Oxyd von dem Quecksilber, bestimmte sein Gewicht, erhitzte es darauf wieder bis zu seinem Zersetzungspunkt und wies nach, daß der Sauerstoff tatsächlich der Luft entzogen worden war.

Manche Oxyde werden beim Erhitzen nicht völlig in Sauerstoff und Element zersetzt, sondern es bleibt ein Oxyd zurück, das weniger Sauerstoff enthält, als es vor dem Erhitzen hatte. Hierzu gehört das schwarze Mangandioxyd, ein Mineral, das Pyrolusit genannt wird. $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$. Bleisuperoxyd erleidet eine gleiche Veränderung: $2\,PbO_2 = 2\,PbO + O_2$. Die wichtigste Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch die fabriksmäßige Darstellung von Sauerstoff, wie sie in den Werken der „Brin Company“ ausgeführt wird. Das Verfahren besteht darin, daß Bariumoxyd, BaO, in Eisenrohren unter Druck erhitzt wird, indem man Luft in die Rohre preßt. Das Bariumoxyd absorbiert den Sauerstoff der

Luft, während man den Stickstoff entweichen läßt. Nach etwa 5 Minuten hat das Bariumoxyd beträchtliche Mengen Sauerstoff aufgenommen und sich in Bariumdioxyd, BaO_2, verwandelt. Dann werden die Hähne der Rohre, die zur Pumpe führen, umgewechselt, so daß das Gas aus den heißen Eisenrohren abgesaugt wird. Bei Verringerung des Druckes gibt das Bariumdioxyd wieder seinen Sauerstoff ab und bildet das Monoxyd zurück: $2\,BaO_2 = 2\,BaO + O_2$. Das Pumpen wird etwa 5 Minuten fortgesetzt und dann die Ventile wieder umgewechselt. Der Prozeß ist so ein kontinuierlicher. Der Sauerstoff ist nicht rein, er enthält etwa 7 % Stickstoff, jedoch für medizinische Zwecke bei Lungenentzündung und für das Knallgasgebläse genügt diese Reinheit.

Diese Art der Herstellung des Sauerstoffs ist ein Beispiel von „Massenwirkung". Die Temperatur wird konstant erhalten, jedoch der Druck erhöht, wenn das Oxyd den Sauerstoff absorbieren soll, und erniedrigt, wenn man den Sauerstoff entfernen will. Wird der Druck erhöht, so wächst die Zahl der Sauerstoffmoleküle für die Einheit des Raumes (oder die Masse), mithin auch die Zahl, die in Berührung mit der absorbierenden Substanz, dem Bariumoxyd, ist. Daher findet die Vereinigung dieser beiden statt. Wird dann der Druck verringert, so wird auch die Zahl der Sauerstoffmoleküle pro Volumeinheit verringert und die Verbindung zersetzt sich. Diese Erscheinung ist analog dem Verhalten des Wasserdampfes bei der Kompression. Ist ein bestimmter Druck — nämlich der Dampfdruck — erreicht, so wird der Dampf in Flüssigkeit verwandelt. Wird dann noch mehr Dampf in denselben Raum gepreßt, so steigt der Druck nicht weiter, sondern ein Teil des Dampfes verdichtet sich. Dies ist analog der Bildung einer größeren Menge BaO_2. Wird der Dampf abgesaugt, so sinkt nicht der Druck, sondern die Flüssigkeit verdampft. Die

analoge Erscheinung ist die Zersetzung von BaO_2 in BaO. Das Gesetz der „Massenwirkung“ ist ganz allgemein anwendbar.

Gewisse Oxyde, z. B. Jod- und Stickstoffpentoxyd, J_2O_5 und N_2O_5, zersetzen sich beim Erhitzen. Diese Oxyde bilden Verbindungen mit den Oxyden vieler anderer Elemente, z. B. dem Natrium- und Kaliumoxyd, nämlich $Na_2O \cdot J_2O_5$ oder $NaJO_3$, $K_2O \cdot N_2O_5$ oder KNO_3. Eine ähnliche Verbindung ist Kaliumchlorat, $KClO_3$ oder $K_2O \cdot Cl_2O_5$, obwohl das einfache Oxyd des Chlors nicht bekannt ist. Kalium- und Natriumoxyd werden durch Hitze nicht zersetzt, wenn dagegen diese Salze erhitzt werden, so entweicht der Sauerstoff des Jod- oder Chlorpentoxyds. Jod und Chlor verdrängen den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit dem Natrium und Kalium, indem sich das Chlorid bezw. Jodid des Metalles bildet:

$$K_2O \cdot Cl_2O_5 = K_2O + Cl_2 + 5\,O$$

und

$$K_2O + Cl_2 = 2\,KCl + O$$

oder in einer Gleichung:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Kaliumnitrat dagegen verliert nur ein Atom Sauerstoff und geht in Nitrit über:

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2.$$

Sauerstoff ist ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack, welches durch hohen Druck und niedrige Temperatur zu einer hellblauen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei -182^0 siedet. Die meisten Elemente vereinigen sich direkt mit Sauerstoff, oft mit solcher Steigerung der Temperatur, daß das Element weißglühend wird; man nennt eine derartige Erscheinung „Verbrennung“. In vielen Fällen, z. B. wenn Eisen rostet, ist die Oxydation nicht von einer meßbaren Temperaturerhöhung begleitet, obwohl in allen Fällen Wärme entwickelt wird, jedoch manchmal äußerst langsam.

Chlor, Brom und Jod werden meist durch Erhitzen eines Chlorides, Bromides oder Jodides mit Mangandioxyd und verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Die Reaktion erfolgt in der Weise, daß sich zunächst die Halogenwasserstoffe HCl, HBr und HJ bilden, die im Wasser ionisiert sind. $H^{\cdot} Cl'$ aq z. B. reagiert sofort mit MnO_2 und bildet nichtionisiertes Wasser und $MnCl_4$ aq:

$$MnO_2 + 4\, H^{\cdot} Cl' \text{ aq} = Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} Cl'_4 \text{ aq} + 2\, H_2O.$$

Vierwertiges Mangan scheint jedoch in Lösung nicht neben Chlor bestehen zu können. Das Mangan verliert deshalb ein Elektron und wird $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, die abgegebene Ladung neutralisiert die Ladung eines Chlorions, das in elektrisch neutralem Zustande entweicht. Dann verliert aber das $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, obwohl es bei niedriger Temperatur existenzfähig ist, noch eine Ladung und setzt ein zweites Chloratom in nichtionisiertem Zustande in Freiheit. Die Umsetzung ist also folgende:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} Cl'_4 \text{ aq} = Mn^{\cdot\cdot} Cl'_2 \text{ aq} + Cl_2.$$

Ziehen wir alle Umsetzungen in eine Gleichung zusammen, so haben wir:

$$MnO_2 + 2\, NaCl \text{ aq} + 2\, H_2SO_4 \text{ aq}$$
$$= MnSO_4 \text{ aq} + Na_2SO_4 \text{ aq} + 2\, H_2O + Cl_2$$

oder, wenn nur Salzsäure mit Mangandioxyd erhitzt wird:

$$MnO_2 + 4\, HCl \text{ aq} = MnCl_2 \text{ aq} + 2\, H_2O + Cl_2.$$

3. Abscheidung eines Elementes aus einer Verbindung durch Umsetzung.

Diese Methode wird zur Darstellung von Elementen bei weitem am meisten verwendet. Die Elemente, welche allgemein zur Umsetzung benutzt werden, sind:

a) Wasserstoff bei Rotglut. — Das Oxyd oder Chlorid eines Elementes wird in ein Rohr aus hartem Glase gefüllt und in einem geeigneten Ofen auf 600 bis 700 ° erhitzt, während trockener Wasserstoff durch das

Rohr geleitet wird. Es bildet sich hierbei Wasser bezw. Chlorwasserstoff, die durch den Wasserstoffstrom entfernt werden, so daß nur das Element zurückbleibt. Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut bleiben als geschmolzene Kügelchen zurück, die beim Erkalten zu weißen, glänzenden Metallkugeln erstarren. Arsen wird gasförmig und bildet in dem nicht erhitzten Teile des Rohres einen grauen Niederschlag. Tellur ist auch flüchtig, verdichtet sich aber zu einem glänzenden, metallischen Körper. Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber schmelzen bei dieser Temperatur noch nicht. Die ersten drei bleiben als graues, das Kupfer als rotes Pulver und das Silber als weißer Metallschwamm zurück. Diese Metalle schmelzen, wenn man sie in einem Tiegel auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt. Es ist gut, hierbei ein „Flußmittel", d. h. eine Substanz, die das Fließen des Metalls unterstützt, z. B. Natriumkarbonat oder Borax, anzuwenden. Das Flußmittel schmilzt und löst die dünne Oxydschicht auf den Metallkügelchen, die sich dann zu einem Metallregulus vereinigen.

b) Umsetzung vermittelst Natriums bei Rotglut. — Die Chloride des Berylliums, Magnesiums, Kalziums, Strontiums, Bariums, Aluminiums, Skandiums, Yttriums, Lanthans, Ytterbiums, Cers, Thoriums, Vanadiums, Niobs und Tantals werden reduziert, wenn man sie in Natrium, das in einem Eisentiegel flüssig erhalten wird, einträgt. Für die Herstellung von Bor, Silizium und Titan ist das Doppelfluorid geeigneter, da deren Chloride leichtflüchtige, flüssige Substanzen sind. Das Verfahren zur Herstellung von Magnesium, das in großem Maßstabe ausgeführt wird, mag als Beispiel genauer beschrieben werden. Das Magnesium-Kaliumchlorid, $MgCl_2 \cdot KCl$, wird sorgfältig getrocknet und dann mit der für das Chlor des $MgCl_2$ berechneten Menge Natrium in kleinen Stückchen vermischt. Dann wird die Mischung

in einem Eisentiegel erhitzt, wodurch eine heftige Reaktion eintritt und das Magnesium in Freiheit gesetzt wird nach der Gleichung:

$$Mg\,Cl_2 \cdot KCl + 2\,Na = Mg + 2\,NaCl + KCl.$$

Da Magnesium flüchtig ist, wird es durch Destillation gereinigt. Zunächst wird der Tiegelinhalt mit Wasser behandelt, um das Kalium- und Natriumchlorid zu lösen, dann werden die Magnesiumkügelchen gesammelt, getrocknet und in einen Tiegel gebracht, durch dessen Boden ein Rohr führt, das bis fast an den Deckel reicht und nach unten ein Stück herausragt. Hierauf wird der Tiegel in einen Ofen gesetzt, durch dessen Hitze das Magnesium dampfförmig wird. Der Dampf geht durch das Rohr nach unten und verdichtet sich in dem kälteren Teile des Rohres, welches unten aus dem Ofen herausragt. Diese besondere Art von Destillation wird destillatio per descensum genannt. Die anderen erwähnten Elemente sind zu wenig flüchtig, als daß sie auf die Weise gereinigt werden könnten. In diesem Falle wird die Masse nach dem Erkalten zunächst mit Alkohol behandelt, um das überschüssige Natrium zu entfernen, und dann mit Wasser, um das entstandene Salz aufzulösen, dann bleibt das Element als Pulver zurück.

c) Umsetzung vermittelst Magnesiums bei Rotglut. — Dieses Verfahren wird zuweilen angewendet, um Elemente aus ihren Oxyden darzustellen. Man mischt zu diesem Zwecke das Oxyd des Elementes mit Magnesiumfeilspänen und erhitzt das Gemisch in einem Eisentiegel. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Salzsäure behandelt, um das Magnesiumoxyd zu entfernen, das dadurch in das lösliche Chlorid übergeführt wird, wobei natürlich Bedingung ist, daß das in Freiheit gesetzte Metall von Salzsäure nicht angegriffen wird. Nach diesem Verfahren wird Bor, Silizium und Titan hergestellt. Rubidium und Caesium gewinnt man am besten, indem man ihre

Hydroxyde mit Magnesium mischt und aus einem Eisenrohr abdestilliert.

d) Umsetzung durch Erhitzen des Oxydes mit Kohle. Dieses Verfahren wird am allermeisten angewendet. Ist das Element flüchtig, so wird es aus einer Eisen- oder Tonretorte abdestilliert. Auf diese Weise werden Natrium, Kalium, Rubidium, Arsen, Zink und Kadmium hergestellt. Ist das Element bei Rotglut nicht flüchtig, so erhitzt man eine Mischung des Oxydes mit Holzkohle in einem Tontiegel auf helle Rotglut. Im Großbetriebe wird Kohle oder Koks anstatt Holzkohle verwendet. Nach diesem Verfahren können Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer dargestellt werden. Als Beispiele für die Anwendung dieser Methode wird die Herstellung von Phosphor, Natrium, Zink und Eisen beschrieben werden.

Phosphor. — Die verbreitetste natürliche Phosphorverbindung ist der Phosphorit oder Kalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ und der Gibbsit oder Aluminiumphosphat $AlPO_4$. Es ist daher am bequemsten und billigsten, den Phosphor aus einer dieser Verbindungen herzustellen. Das Verfahren beruht auf der reduzierenden Wirkung, welche der Kohlenstoff auf das Oxyd bei hoher Temperatur ausübt. Es gibt hierfür zwei Methoden:

1. Der Phosphorit wird mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, wodurch der Wasserstoff der Schwefelsäure die Stelle des Kalziums im Kalziumphosphat einnimmt:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4\,\text{aq} = 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4\,\text{aq}.$$

Mit der Phosphorsäure wird dann Koks oder Holzkohle imprägniert und auf Rotglut erhitzt, wodurch die Phosphorsäure ihr Wasser verliert:

$$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O.$$

Dieses Gemisch von Metaphosphorsäure, HPO_3, und Kohle wird in Retorten aus feuerfestem Ton gefüllt, an

deren Mündungen ein senkrechtes Kupferrohr befestigt ist, das mit seinem unteren Ende in Wasser taucht. Die Retorten werden auf Weißglut erhitzt, wodurch der Phosphor überdestilliert und sich in dem Wasser kondensiert. Die Endgleichung ist:

$$4\,HPO_3 + 12\,C = 2\,H_2 + P_4 + 12\,CO.$$

2. Das Kalzium- und Aluminiumphosphat wird mit Kieselsäure und Kohle gemischt und in einem elektrischen Ofen durch den Lichtbogen auf Weißglut erhitzt. Der Phosphor destilliert ab.

Natrium. — Es wird zunächst eine Mischung von „Eisenschwamm“ (siehe Seite 25) und Pech hergestellt, welche auf Rotglut erhitzt wird, um das Pech, das aus Kohlenwasserstoffverbindungen besteht, zu zersetzen. Hierdurch bleibt ein Teil des Kohlenstoffs, mit dem Eisenschwamm gemischt, zurück, während der Wasserstoff in Verbindung mit dem übrigen Kohlenstoff entweicht. Das zurückbleibende Gemisch wird in einen Eisentiegel gegeben und Ätznatron dazugefügt. Dann wird der Deckel des Tiegels, der mit einem gebogenen, zu einem Kondensiergefäße abwärts führenden Rohre versehen ist, dicht auf dem Tiegel befestigt und dieser in einem Ofen auf helle Rotglut erhitzt. Der Kohlenstoff entzieht dem Hydroxyd den Sauerstoff und Natrium und Wasserstoff gehen mit Kohlenoxyd in den Kondensator, wo sich Natrium kondensiert, während die beiden letzteren gasförmig entweichen. Die Gleichung lautet:

$$2\,NaOH + 2\,C = 2\,CO + H_2 + 2\,Na.$$

Der Kondensator besteht aus einem flachen Kupfergefäß, aus welchem das Natrium entfernt wird, wenn sich genügend angesammelt hat.

Zink. — Das hauptsächlichste Zinkerz ist das Sulfid. Um es in Oxyd überzuführen, wird es auf einem flachen Herde im Luftstrom geröstet:

$$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2.$$

Das Oxyd wird mit pulveriger Kohle (Kohlestaub) gemischt und in zylindrische Tonretorten gefüllt. Diese tragen Rohre aus gewalztem Eisenblech, die an ihrem offenen Ende mit Ton verschlossen werden. Sie werden in Reihen in einen Ofen gesetzt und bis zur hellen Rotglut erhitzt. Zuerst destilliert die Kohle und gibt Kohlegas, das die Luft aus den Retorten verdrängt. Überschreitet die Temperatur 1000 °, so destilliert das Zink und verdichtet sich in den Eisenrohren. Fast alle Zinkerze enthalten Kadmiumsulfid, welches beim Rösten ebenso wie das Zinksulfid in Oxyd übergeführt wird. Bei der Destillation geht Kadmium, das flüchtiger als Zink ist, zuerst über und verdichtet sich in dem äußeren Teil der Rohre. Diese werden dann geöffnet und das Metall mit einem Meißel entfernt.

Eisen. — Die vor allem in Betracht kommenden Eisenerze sind das Karbonat und Oxyd. Das erstere ist fast immer mit Ton (Toneisenstein), oder mit Kohle (Kohleeisenstein) gemischt und enthält außerdem hauptsächlich Schwefel und Phosphor in Form von Kalziumsulfat, $CaSO_4$, und Kalziumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$. Der Schwefel ist auch manchmal in Form von Pyrit, FeS_2, vorhanden. Das Erz wird zuerst geröstet, um die Kohlensäure auszutreiben:

$$4\,FeCO_3 + O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,CO_2.$$

Wenn dann das mit Ton verunreinigte Oxyd mit Kohle geschmolzen würde, würde das Eisen nicht fließen, sondern mit dem Ton gemischt bleiben. Wenn dagegen das Erz rein ist und Holzkohle als Brennmaterial verwendet wird, kann man nach diesem Verfahren Eisenschwamm herstellen, der durch Erhitzen und Hämmern zu einer dichten Masse geschweißt werden kann. Dieser Prozeß wird jetzt noch von den Afrikanern angewendet und war einst allgemein üblich. Für die Herstellung im großen ist es jedoch nötig, dem Erz Kalk zuzufügen, der mit dem Ton ein Flußmittel bildet. Ton besteht aus

Kieselsäure, SiO_2, und Tonerde, Al_2O_3, und schmilzt mit Kalk zu einer glasigen Schlacke zusammen. Schichtenweise wird Kohle, Kalk und geröstetes Erz von oben in einen Hochofen eingefüllt. Dies ist ein turmartiger, konischer Bau aus feuerfesten Steinen, der durch Eisenringe verstärkt ist. Am Boden enthält er einen „Tiegel" oder Sammelraum für das geschmolzene Eisen, der je nach Bedarf entleert werden kann. Zu diesem Zwecke ist an einer Seite ein Loch vorgesehen, das zunächst mit einem geeigneten Materiale verschlossen ist und beim Entleeren des Tiegels mit einer Eisenstange geöffnet wird. Es befinden sich noch andere Löcher in dem Tiegel, durch welche wassergekühlte Rohre, „Düsen", eingeführt werden, vermittelst deren auf etwa 600 ° erhitzte Luft eingeblasen wird, um die Verbrennungstemperatur der Kohle zu erhöhen. Die Reduktion findet in dem oberen Teil des Ofens statt, wo das Kohlenoxyd, das durch Verbrennung der Kohle in dem unteren Teil der erhitzten Masse entsteht, auf das Eisenoxyd einwirkt:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2.$$

Wenn das Eisen im Ofen herabsinkt, schmilzt es, wird von der geschmolzenen Schlacke bedeckt und sammelt sich in dem Tiegel an, von wo es von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Das geschmolzene Eisen vereinigt sich mit Kohlenstoff und bildet ein Karbid. Daher ist auch das im Hochofen erzeugte Eisen nicht rein, sondern eine Mischung von Eisen mit seinem Karbide und enthält auch Eisensulfid resp. -phosphid, wenn das Erz Sulfat und Phosphat enthielt. Bringt man dieses unreine Eisen in geschmolzenem oder halbgeschmolzenem Zustande in Berührung mit Sauerstoff, so wird der Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor zum größten Teil vor dem Eisen oxydiert. In Gegenwart von Kalk bildet sich Kalziumsulfat und -phosphat. Das jetzt übliche Verfahren zur Entfernung dieser Verunreinigungen besteht darin, daß das ge-

schmolzene Metall in ein birnenförmiges Eisengefäß gefüllt wird, welches mit Magnesiasteinen ausgekleidet ist. Dann wird durch dasselbe ein Luftstrom geblasen, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiert wird. Auch Schwefel und Phosphor werden in gleicher Weise oxydiert und verbinden sich mit Kalk, welcher auf dem geschmolzenen Metall schwimmt. Wenn die Verunreinigungen in dieser Weise im „Bessemer Konverter" aus dem Eisen entfernt sind, wird das Metall in Formen gegossen. Stahl ist eine Mischung von Eisen mit einer Spur seines Karbides und wird in der Weise hergestellt, daß man das geblasene Eisen vor dem Gießen mit kohlenstoff- und manganhaltigem Eisen mischt (ein Manganzusatz verleiht dem Eisen wertvolle Eigenschaften). Die im Stahl enthaltene Kohlenstoffmenge kann zwischen 0,6 und 1,5 % variieren. Mit dem Kohlenstoffgehalt verändert sich auch die Beschaffenheit des Stahls; mit einem geringen Gehalt ist er weich, mit einem hohen hart.

e) Umsetzung vermittelst Sauerstoffs. — Sauerstoff wird bei dem Deacon-Prozeß verwendet, um Chlor aus Chlorwasserstoff frei zu machen. Dieses Gas wird mit Luft gemischt und durch einen Raum geleitet, der auf 375 bis 400 ° erhitzt ist und mit Kupferchlorid, $CuCl_2$, getränkte Steine enthält. Bei dieser Temperatur zersetzt sich Kupferchlorid in Kupferchlorür und freies Chlor, das Kupferchlorür wird jedoch wieder in Chlorid umgewandelt auf Kosten des Chlors, das durch die Umsetzung des Chlorwasserstoffs mit der Luft erzeugt wird:

$$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Das so regenerierte Kupferchlorid wird dann wieder zersetzt und so fort. Die Wirkung einer derartigen Substanz, welche, ohne selbst an Menge abzunehmen, die Umsetzung augenscheinlich unbegrenzter Mengen anderer Körper veranlaßt, nennt man „Oberflächenwirkung", denn der Grad dieses Einflusses ist von der Oberfläche dieser

Substanz abhängig. Manchmal wird eine solche Wirkung auch als „Katalyse“ bezeichnet. Die Reaktion würde auch ohne die katalytisch wirkende Substanz, dann aber nur sehr langsam vor sich gehen. Die Gegenwart des Katalysators hat einen außerordentlich beschleunigenden Einfluß auf die Reaktion. Das in dieser Weise hergestellte Chlor ist nicht rein, sondern mit dem Stickstoff und dem Argon der Luft vermischt, doch kann es für manche Zwecke verwendet werden. Diese Einwirkung des Sauerstoffs ist noch größer bei der Abscheidung von Brom oder Jod aus ihren Verbindungen mit Wasserstoff. Bei Anwendung hoher Temperatur könnten die Elemente so dargestellt werden, man verwendet jedoch gewöhnlich andere Methoden.

Die Herstellung von Stickstoff kann auch als eine Umsetzung vermittelst Sauerstoffs aufgefaßt werden Ammoniak verbrennt in Sauerstoff:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 6\,H_2O + 2\,N_2,$$

gleichzeitig vereinigt sich aber ein Teil des Stickstoffs mit dem Sauerstoff und bildet NO_2, Stickstoffdioxyd. Dieses Gas reagiert mit dem Ammoniak und bildet Ammoniumnitrat und -nitrit, NH_4NO_3 und NH_4NO_2. Wenn der Sauerstoff dagegen nicht frei, sondern an ein leicht reduzierbares Metall, z. B. Kupfer, gebunden ist, verbindet er sich bei Rotglut mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und macht Stickstoff frei. Nach einem anderen Verfahren wird Stickstoff durch wechselseitige Einwirkung seines Oxydes und seines Hydrides, des Ammoniaks, aufeinander hergestellt, indem der Wasserstoff das Oxyd reduziert und der Sauerstoff das Hydrid oxydiert:

$$2\,NH_3 + N_2O_3 = 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

Dieses Verfahren wird gewöhnlich durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$NH_4NO_2 = 2\,H_2O + N_2,$$

denn Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, kann als eine Verbindung von N_2O_3 mit $2\,NH_3$ und H_2O angesehen werden. Um nach dieser Methode Stickstoff darzustellen, erwärmt man, da Ammoniumnitrit nicht leicht zu erhalten ist, Lösungen von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit miteinander. Die Gleichung lautet dann:

$$NaNO_2\,\text{aq} + NH_4Cl\,\text{aq} = 2\,H_2O + N_2 + NaCl\,\text{aq}.$$

Eine andere bequeme Methode ist, Lösungen von Natriumhypobromit und Ammoniumchlorid miteinander zu erwärmen. Die erstere Verbindung gibt leicht Sauerstoff ab, der sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks verbindet nach der Gleichung:

$$3\,NaOBr\,\text{aq} + 2\,NH_4Cl\,\text{aq} = 3\,NaBr\,\text{aq} + 3\,H_2O + 2\,HCl\,\text{aq} + N_2.$$

Obwohl Schwefel, Selen und Tellur im Sauerstoff verbrennen, ist es doch möglich, sie aus ihren Hydriden H_2S, H_2Se, H_2Te, mit Hilfe von Sauerstoff bei Rotglut abzuscheiden, vorausgesetzt, daß nicht mehr Sauerstoff vorhanden ist, als zur Bindung des Wasserstoffs erforderlich ist:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + S_2.$$

Wenn wässerige Lösungen dieser Verbindungen an der Luft stehen, werden sie infolge einer gleichen Umsetzung zersetzt. Sauerstoff macht auch Quecksilber aus seiner Schwefelverbindung, dem Zinnober, HgS, der das verbreitetste Quecksilbererz ist, frei. Um dies zu erreichen, wird das Sulfid unter Luftzutritt geröstet, wodurch der Schwefel sich mit dem Sauerstoff verbindet und Schwefeldioxyd bildet, das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, während das Quecksilber zwar ebenfalls in Gasform entweicht, sich aber bei Temperaturen unterhalb 358 ° kondensiert.

f) Umsetzung mit Hilfe von Fluor, Chlor und Brom. — Fluor, Chlor und Brom können auch ver-

wendet werden, um Stickstoff und Sauerstoff frei zu machen.

Leitet man einen Strom von Fluor in Wasser, so macht dieses Element Sauerstoff frei und bildet Fluorwasserstoff. Der Sauerstoff tritt jedoch in einer allotropischen Form, dem „Ozon“ auf (siehe Teil I). Leitet man Chlor in eine Lösung von Ammoniak, oder setzt man zu dieser Lösung Bromwasser, so verbindet sich das Chlor (Brom) mit dem Wasserstoff und macht Stickstoff frei:

$$2\ NH_3\ \text{aq} + 3\ Cl_2 = 6\ HCl + N_2.$$

Da aber Ammoniak sich mit dem Chlorwasserstoff verbindet, so tritt gleichzeitig noch folgende Reaktion ein:

$$6\ NH_3\ \text{aq} + 6\ HCl = 6\ NH_4Cl.$$

Wenn man diese beiden Gleichungen in eine zusammenzieht, so lautet diese:

$$8\ NH_3\ \text{aq} + 3\ Cl_2 = 6\ NH_4Cl\ \text{aq} + N_2.$$

Fügt man Chlor zu einer Lösung eines Bromides oder Jodides, so wird Brom oder Jod frei. Das nichtionisierte Chlor wird auf Kosten des ionisierten Broms oder Jods ionisiert, während die letzteren ihre Ladung verlieren:

$$2\ K^{\cdot}Br'\ \text{aq} + Cl_2\ \text{aq} = 2\ K^{\cdot}Cl'\ \text{aq} + Br_2\ \text{aq}.$$

In gleicher Weise scheidet Brom Jod aus einem gelösten Jodid ab, jedoch macht Jod aus dem fast unlöslichen Chlorsilber Chlor frei, da das Jod noch weniger löslich ist als das Chlorid, bildet sich in demselben Maße, wie sich das Chlorid löst, das weniger lösliche und daher nicht ionisierte Jodid.

g) Viele Metalle können zur Abscheidung anderer Metalle verwendet werden. Gibt man Eisen in eine Lösung eines Kupfersalzes, so wird Kupfer abgeschieden, Kupfer scheidet Silber ab und Silber Gold. In allen diesen Fällen ist die Reaktion zweifellos eine elektrische, indem das Metall von niedrigerem elektrischen Potential durch das von höherem Potential abgeschieden wird. Das

letztere wird ionisiert, während das erstere in den metallischen Zustand übergeht:

$$Cu^{\cdot\cdot}Cl'_2 \text{ aq} + Fe = Fe^{\cdot\cdot}Cl'_2 \text{ aq} + Cu,$$
$$2\,Ag^{\cdot}NO_3' \text{ aq} + Cu = Cu^{\cdot\cdot}(NO_3)'_2 \text{ aq} + 2\,Ag.$$

h) Es gibt einige Verfahren zur Herstellung von Elementen, die zwar zu dem einen oder anderen der schon erwähnten drei Hauptverfahren gehören, jedoch der etwas komplizierten Reaktion wegen besser getrennt behandelt werden. Hierzu gehören die Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff. Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen Wasser, indem sich die Hydroxyde bilden und Wasserstoff entweicht:

$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2,$$
$$Ca + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

Wird Magnesiumpulver mit Wasser erhitzt, so entwickelt sich langsam Wasserstoff. Zink erfordert das Vorhandensein einer Säure und darf nicht rein sein, d. h. es muß ein fremdes Metall zugegen sein, das als Anode dient. In käuflichem Zink ist gewöhnlich Blei als Verunreinigung enthalten. Die Säure, beispielsweise Schwefelsäure, ist in verdünntem Zustande in $HH^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' ionisiert. Diese letzteren Ionen verwandeln die oberste Schicht des metallischen Zinks in ionisiertes $Zn^{\cdot\cdot}$, während die dadurch frei werdende negative Ladung an das Blei geht, das sich in metallischem Kontakt mit dem Zink befindet, wo sie durch die positive Ladung des $HH^{\cdot\cdot}$ neutralisiert wird, indem Wasserstoff in ungeladenem, nicht ionisiertem Zustand entweicht. Dieses Gas kann über Wasser, in dem es sehr wenig löslich ist, aufgefangen werden. Wasserstoff kann auch dazu benutzt werden, im Augenblicke seiner Entladung, solange er sich noch in ionisiertem Zustande befindet, Elemente aus ihren Sauerstoff- oder Chlorverbindungen frei zu machen. Zink und Salzsäure fällt z. B. aus einer Lösung von Zinnchlorür $Sn^{\cdot\cdot}Cl'_2$ aq metallisches Zinn durch Austausch

der elektrischen Ladungen. Hier behält der Wasserstoff seine Ladung, anstatt sie an Blei oder andere Verunreinigungen des Zinks abzugeben, während an seiner Stelle Zinn entladen wird. Bringt man Zink und Salzsäure in Verbindung mit dem unlöslichen Chlorsilber, $AgCl$, so wird auch in diesem Falle der Wasserstoff nicht entladen, sondern die durch die Ionisierung des Zinks frei werdende negative Ladung ionisiert das Chlor des Chorsilbers, welches in Lösung geht. Ähnlich ist der Vorgang bei Umwandlung von Ferrichlorid $Fe^{\cdots}Cl'_3$ aq in Ferrochlorid $Fe^{\cdot\cdot}Cl'_2$ aq durch Zink und Salzsäure. Indem das Zink in Lösung geht, wird es positiv geladen und entzieht dem Ferriion pro Äquivalent eine seiner drei Ladungen und wandelt es in Ferroion um. Die Valenz des Eisens wird dadurch erniedrigt. Solche Vorgänge bezeichnet man allgemein als „Reduktion". Man sagt, der Wasserstoff befindet sich „in statu nascendi", er ist das „Reduktionsmittel".

Metallisches Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel entziehen bei Rotglut dem Wasser den Sauerstoff und machen Wasserstoff frei:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2,$$
$$Co + H_2O = CoO + H_2.$$

Wenn man andererseits einen Strom von Wasserstoff über diese Oxyde bei Rotglut leitet, verbindet er sich mit deren Sauerstoff und reduziert sie zu Metall. Dies ist auch ein Beispiel von Massenwirkung. Aus den oben angeführten Gleichungen haben wir gesehen, daß umgekehrt aus Wasser durch rotglühende Metalle Wasserstoff frei gemacht wird.

Dieses Gas bleibt aber nicht im Rohr, so daß es das Oxyd reduzieren und Wasser zurückbilden könnte. Kann der Wasserstoff nicht entweichen, so wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, indem alle vier Substanzen nebeneinander bestehen, und zwar in Verhält-

nissen, die von der Temperatur und der Natur dieser Substanzen abhängen. Wird der Wasserstoff von dem Dampfstrom fortgeführt, so kann er nicht auf das Metalloxyd einwirken, und ebenso wird im umgekehrten Falle der Dampf von dem Wasserstoff weggeführt, so daß ihm das Metall den Sauerstoff nicht entziehen kann.

Wie schon erwähnt, übt Kohlenoxyd in gleicher Weise eine reduzierende Wirkung auf Oxyde leichter reduzierbarer Elemente aus. Das Produkt ist in diesem Falle Kohlendioxyd, CO_2, z. B. $Fe_2O_3 + 3\ CO = 2\ Fe + 3\ CO_2$. Diese Reaktion verläuft nur bei Rotglut. Ein anderes Reduktionsmittel, welches in der Weise angewandt wird, daß es mit dem Oxyde zusammengeschmolzen wird, ist Zyankalium, KCN; es wird durch die Sauerstoffaufnahme in Kaliumzyanat, $KCNO$, übergeführt. In dieser Weise wird das Metall Thallium dargestellt:

$$Tl_2O + KCN = 2\ Tl + KCNO.$$

Da das Zyanid ziemlich teuer ist, wird es nur in seltenen Fällen angewendet.

Bei den Darstellungsarten des Stickstoffs haben wir schon ein Beispiel einer wechselseitigen Reduktion zweier Verbindungen erwähnt. Ähnliche Erscheinungen sind beim Blei und Schwefel bekannt. Das verbreitetste Bleierz ist das Sulfid, welches Bleiglanz genannt wird. Es wird geröstet, d. h. unter Luftzutritt auf Rotglut erhitzt. Sobald ein Teil desselben in Sulfat übergeführt ist,

$$PbS + 2\ O_2 = PbSO_4,$$

wird die Temperatur erhöht, wodurch das Sulfid und Sulfat gegenseitig reduzierend aufeinander einwirken:

$$PbS + PbSO_4 = 2\ Pb + 2\ SO_2.$$

Die Darstellung von Schwefel durch teilweise Verbrennung von Schwefelwasserstoff, nach der Gleichung:

$$2\ H_2S + O_2 = 2\ H_2O + S_2,$$

kann auch in der Weise aufgefaßt werden, daß die Hälfte des Schwefelwasserstoffs völlig zu Wasser und Schwefel-

dioxyd verbrennt und sich dann mit der übrigbleibenden Hälfte umsetzt:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S.$$

Tatsächlich findet diese Reaktion auch statt, wenn man die beiden Gase in den erforderlichen Volumverhältnissen, nämlich zwei Volumina Schwefelwasserstoff mit einem Volum Schwefeldioxyd mischt.

Die Eigenschaften der Elemente. — Man teilt gewöhnlich die Elemente in zwei Klassen ein, in Metalle und Nichtmetalle. Wie wir gesehen haben, ist diese Einteilung völlig willkürlich, da es einige Elemente gibt, die infolge ihrer Eigenschaften zu beiden Klassen gerechnet werden können. Mit dem Namen „Metall“ bezeichnete man ursprünglich sieben Körper, welche alle einen hohen „metallischen“ Glanz zeigen. Das waren: Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn. Als im Mittelalter Wismut und Antimon in fast reinem Zustande hergestellt wurden, rechnete man diese zusammen mit dem Zink zuerst nicht zu den Metallen; sie wurden für unecht angesehen, denn sie sind spröde und leicht oxydierbar. Obgleich also kein Grund vorliegt, diese Einteilung beizubehalten, ist es doch oft bequem, sie anzuwenden. Körper, welche metallischen Glanz haben, leiten die Elektrizität besser als durchsichtige Körper und sind auch verhältnismäßig gute Wärmeleiter.

Die Elemente kommen in verschiedenen physikalischen Zuständen vor. Diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind, sind alle durch genügende Temperaturerniedrigung verflüssigt worden. Die Erniedrigung der Temperatur ist sehr leicht durch flüssige Luft zu erreichen, welche jetzt billig zu haben ist. Um Luft zu verflüssigen, setzt man sie einem Druck von 150 Atmosphären aus. Sie wird dann durch eine Kupferschlange geleitet und entweicht durch eine Öffnung am unteren Ende. Komprimierte Luft gleicht darin einer Flüssigkeit,

daß sie beim Ausdehnen Wärme absorbiert, ebenso wie die Flüssigkeit, wenn sie gasförmig wird. Durch das schnelle Ausströmen kühlt sich die Luft ab, steigt dann an dem Rohre auf, durch welches sie geflossen ist, und kühlt es ab, wodurch die Luft kälter und kälter wird. Schließlich ist sie so abgekühlt, daß sie die Öffnung in flüssigem Zustande verläßt. Man kann sie nun von einem Gefäß ins andere gießen, ohne daß große Verluste durch Verdampfen entstehen. Wenn man nun andere Gase durch ein Rohr strömen läßt, das mit flüssiger Luft gekühlt ist, so werden sie auch flüssig. Für die Verflüssigung von Wasserstoff wird dasselbe Prinzip wie bei der Luft benutzt. Durch flüssige Luft kann er nicht verdichtet werden, da sein Siedepunkt tiefer als der der Luft liegt. Das Helium siedet bei einer noch niedrigeren Temperatur, dennoch ist es verflüssigt worden, indem mit flüssigem Wasserstoff gekühltes Helium nach demselben Prinzip behandelt wurde, welches zur Verflüssigung des Wasserstoffs angewendet wird. Es siedet bei 4 ° absol., — 269 °.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elemente sind: Wasserstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff, Sauerstoff und Ozon, Fluor und Chlor. Die ersteren sieben sind sowohl in gasförmigem wie in flüssigem Zustande farblos. Sauerstoff ist als Gas ebenfalls farblos, bildet jedoch eine hellblaue Flüssigkeit. Gasförmiges Ozon ist blau, Fluor hellgelb und Chlor grünlichgelb. Das letztere ist in festem Zustande weiß und schmilzt zu einer hellgrünen Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Brom eine dunkelrote Flüssigkeit und oberhalb seines Siedepunktes, 59 °, ein tief rotes Gas. Jod ist in festem Zustande blauschwarz. Es schmilzt bei 114 ° zu einer schwarzen Flüssigkeit, sein Dampf ist violett. Ozon und die „Halogene“, nämlich Fluor, Chlor Brom und Jod haben einen starken Geruch und wirken auf die Haut ätzend. Chlor und Brom sind in Wasser löslich.

Zu den nicht metallischen Elementen gehört auch noch das Bor, ein schwarzes, unschmelzbares Pulver, ferner der Kohlenstoff, der in seiner gewöhnlichen Form eine schwarze, amorphe (d. h. nicht kristallisierte) Substanz darstellt, dessen bekannteste Varietät die Holzkohle ist. Der Kohlenstoff schmilzt nicht, aber er verdampft bei den außerordentlich hohen Temperaturen des elektrischen Lichtbogens. Zu derselben Klasse gehört auch das Silizium, ein dunkelbraunes Pulver, das bei heller Rotglut zu einer glänzenden Flüssigkeit schmilzt, welche zu einer ebenfalls glänzenden weißen Masse erstarrt, ferner Phosphor, eine hellgelbe, wachsartige Substanz, die bei 44,4 ° schmilzt, Schwefel und Selen, zwei feste Substanzen, von denen die erstere gelb ist, bei 115 ° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und bei 446 ° siedet. Die letztere ist braunrot, bildet bei 217 ° eine schwarze Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei 665 ° zu einem schwarzen Dampfe.

Die Metalle der Alkalien, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Zäsium, sind weiche, weiße Metalle, die durch Wasser sofort angegriffen und an der Luft leicht oxydiert werden. Zäsium entzündet sich sogar von selbst. Um sie vor Oxydation zu schützen, muß man sie unter Petroleum oder Ligroin, einer Verbindung, welche keinen Sauerstoff enthält, aufbewahren. Von diesen Elementen hat Zäsium den niedrigsten, Lithium den höchsten Schmelzpunkt. Die Metalle Kalzium, Strontium und Barium werden häufig die „Metalle der alkalischen Erden“ genannt. Sie sind harte, weiße Körper, werden ebenso wie die Elemente der Natriumgruppe leicht oxydiert, wenn man sie der Luft aussetzt, und durch Wasser sofort angegriffen. Magnesium, Zink und Kadmium sind dadurch bemerkenswert, daß sie bei einer Temperatur sieden, die in einem gewöhnlichen Ofen erreicht werden kann, sie lassen sich daher destillieren. Magnesium und Zink

sind hart und spröde, Kadmium ist ziemlich weich, wie Blei, aber etwas grauer.

Die übrigen Elemente kann man in die Gruppen „hart“, „weich“, „spröde“ usw. einteilen. Dies bezieht sich aber nur auf ihr Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur. Bei höherer oder niedrigerer Temperatur ändern sich ihre Eigenschaften wesentlich. Quecksilber z. B. ist unter -40^{0} hämmerbar, Blei spröde.

a) Hämmerbare Metalle:

1. Weiß, dehnbar, ziemlich hart: Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Silber, Nickel. Rot: Kupfer. Gelb: Gold.

2. Grauweiß, dehnbar, ziemlich hart: Eisen, Mangan, Kobalt.

3. Grauweiß und weich, dehnbar: Thallium, Blei; etwas härter und nur bei sehr hohen Temperaturen schmelzbar: Rhodium, Ruthenium, Palladium, Platin, Iridium.

b) Flüssige Metalle: Quecksilber.

c) Spröde Metalle:

1. Weiß, hart: Antimon, Wismut, Tellur, Zirkon, Didym (eine Mischung), Osmium, Germanium. Weniger hart: Arsen.

2. Grau, hart: Lanthan, Cer, Yttrium, Uranium.

3. Graue Pulver, die unter dem Polierstahl metallischen Glanz annehmen: Thorium, Niob, Wolfram.

4. Schwarze Pulver: Tantal, Titan.

Die Elemente Skandium, Samarium, Gadolinium sind noch nicht dargestellt worden. Radium ähnelt dem Kalzium und Barium.

Obwohl die äußeren Eigenschaften der Elemente keine ins Auge fallende Beziehung zu ihrer Anordnung im periodischen System (siehe Teil I) zeigen, kann man doch allgemein bemerken, daß die Dichte um so höher

ist, je tiefer das Element in jeder Kolumne steht. Die leichtesten Elemente, wenigstens in festem Zustande, sind Lithium, Beryllium, Magnesium und Aluminium, während Osmium, Iridium, Platin und Gold zu den schwersten gehören.

Ferner ist noch eine gasförmige Substanz zu erwähnen, welche der Klasse des Argons angehört. Sie wurde von Rutherford und Soddy entdeckt und von Ramsay und Whytlaw-Gray untersucht und Niton genannt. Sie wird in äußerst geringen Mengen abgegeben, wenn eine Verbindung des Radiums (siehe oben) erwärmt wird. Dieses Gas verrät seine Gegenwart dadurch, daß es ein Elektroskop entlädt. Daß es der Argongruppe angehört, ist sicher, denn es widersteht dem Einflusse der kräftigsten Reagenzien, wie dem von rotglühendem Magnesium oder Kalzium. Dieses sonderbare Gas verliert allmählich seine entladende Kraft, und was noch merkwürdiger ist, das erhitzte Radium gewinnt seine Eigenschaft, beim Erhitzen Gas abzugeben, wieder, so daß der Vorrat praktisch unerschöpflich ist, allerdings ist auch die bei einer einzigen Operation abgegebenen Menge außerordentlich klein. Sein Spektrum wurde von Watson genau gemessen; es ähnelt den Spektren des Edelgase. Sein Atomgewicht ist von Ramsay und Whytlaw-Gray bestimmt worden, indem sie seine Dichte ermittelten.

Kapitel II.

Einteilung der Verbindungen. — Die Hydride.

Einteilung der Verbindungen. — Die Verbindungen der Elemente können in sechs Klassen eingeteilt werden:

Die Hydride.

Die Halide.

Die Oxyde und Sulfide (Selenide und Telluride).

Die Nitride und Phosphide (Arsenide und Antimonide).

Die Boride, Karbide und Silizide.

Die Legierungen.

Verbindungen können auf verschiedene Arten hergestellt werden, welche sich nicht so leicht in Klassen einteilen lassen, wie die Methoden zur Herstellung von Elementen. In der Regel kann die Darstellung nach einer der folgenden Methoden ausgeführt werden:

a) Durch Einwirkung der Elemente aufeinander.

b) Durch Einwirkung eines Elementes auf eine Verbindung.

c) Durch Einwirkung von Wärme auf eine Verbindung.

d) Durch Einwirkung von Verbindungen aufeinander.

e) Durch Vereinigung zweier Verbindungen miteinander.

Diese Verfahren werden nun bei jeder der oben genannten Gruppe von Verbindungen besprochen werden.

Die Hydride.

a) Einwirkung von Elementen aufeinander. — Wenn Lithium, Natrium und Kalium in einem Eisenrohr im Wasserstoffstrom auf 300 ° erhitzt werden, so bilden sie weiße, wachsartige Verbindungen. Die des Lithiums hat die Formel *Li H*. Die Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Kalziumverbindungen sind auch dargestellt worden, sie haben die entsprechende Formel und die gleichen Eigenschaften. Bei Erhöhung der Temperatur zersetzen sie sich.

Wenn Eisen, Nickel, Palladium und Platin in Wasserstoff schwach erhitzt werden, so absorbieren sie dieses Gas. Man hat Meteoreisen gefunden, das beim Erhitzen das 2,85 fache seines Volums Gas abgab. Diese natürliche Varietät des Eisens enthält etwa 6 % Nickel. Wenn man Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre schwach erwärmt, so absorbiert es das 900 fache seines Volums Gas, entsprechend 4,68 % vom Gewichte des dadurch entstandenen Körpers. Es ist schwer, nachzuweisen, ob das Palladium mit dem Wasserstoff eine chemische Verbindung bildet, oder ob der Wasserstoff sich in einem einer Lösung analogen Zustande im Palladium befindet, es ist ja bekannt, daß auch feste Körper einen lösenden Einfluß ausüben können. Diese Absorption ist von einer bedeutenden Temperaturerhöhung begleitet. Wenn man schwammförmiges Palladium in Berührung mit einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff bringt, kann die Mischung zur Explosion gebracht werden. Ein Thermometer, dessen Kugel mit Palladiumschwamm bedeckt ist, ist ein gutes Mittel, um das Vorhandensein einer explosiven Mischung von Sumpfgas und Luft in den Bergwerken nachzuweisen, da durch Temperaturerhöhung die Gefahr angezeigt wird. Diese Metalle absorbieren leichter Wasserstoff, wenn sie bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure als negative

Elektrode verwendet werden. Eisen zeigt unter diesen Umständen ein sehr merkwürdiges Verhalten. Befestigt man eine dünne Eisenplatte dicht auf dem oberen Ende eines mit Quecksilber gefüllten Barometerrohres und macht das Eisen zur Kathode einer kleinen elektrolytischen Zelle, so dringt Wasserstoff durch das Eisen und drückt das Quecksilber in dem Rohre nieder. Soweit bekannt ist, zeigt kein anderes Metall diese Eigentümlichkeit. Es scheint, daß der Wasserstoff in ionisiertem Zustande Eisen durchdringen kann.

Wenn Kohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1200 ° erhitzt wird, so vereinigt er sich mit diesem Gase zu Sumpfgas (Methan), CH_4. Es wird jedoch nur ein geringer Prozentsatz des Wasserstoffs gebunden, denn bald tritt zwischen der Zahl der Methanmoleküle, die in der Zeiteinheit gebildet, und der Moleküle, die zersetzt werden, ein Gleichgewicht ein. Bei einer höheren Temperatur, der des Lichtbogens, wird Azetylen C_2H_2 gebildet, indem sich Methan in dieses Gas und freien Wasserstoff zersetzt: $2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$. Es werden gleichzeitig auch andere Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff gebildet, und auch hier stellt sich wieder ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen ein. Bei diesen Temperaturen ist es auch möglich, eine direkte Bindung von Stickstoff und Wasserstoff herbeizuführen. Besser gelingt dies unter sehr hohem Drucke und in Gegenwart von gewissen Substanzen, welche Kontaktwirkung ausüben (Katalysatoren), wodurch die reagierenden Moleküle einander genähert werden. Das gebildete Ammoniak wird durch Säure oder durch Ausfrieren entfernt. Das Verfahren eignet sich für die technische Herstellung des Ammoniaks. Es ist schon lange bekannt, daß, wenn man elektrische Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff gehen läßt, eine Bindung erfolgt. Wird dann

das Ammoniak, NH_3, durch Wasser oder besser durch verdünnte Schwefelsäure entfernt, so schreitet die Vereinigung fort, bis beide Gase, falls sie in dem richtigen Verhältnis — ein Volum Stickstoff und drei Volumina Wasserstoff — gemischt waren, nur noch in gebundenem Zustande vorhanden sind. Wenn man andererseits elektrische Funken durch Ammoniakgas gehen läßt, so erleidet es eine, allerdings nicht völlige, Zersetzung in seine Bestandteile. Hierdurch ist es möglich, die Volumverhältnisse des Ammoniaks zu beweisen, denn man findet, daß zwei Volumina Ammoniakgas in ein Volum Stickstoff und drei Volumina Wasserstoff zersetzt werden können. Dies ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

	$2\,NH_3$	$=$	$N_2 + 3\,H_2$,	
Gewicht . .	2 (14 + 3)		28	3 (2) g,
Volum . .	2 (22,4)		22,4	3 (22,4) Liter.

Der Wasserstoff kann nahezu völlig durch Absorption mit Palladiumschwamm entfernt werden, und der Stickstoff bleibt zurück.

Bei der Bildung von Wasser, $H_2\,O$, ist die Vereinigung der beiden Elemente eine viel vollständigere, als bei irgend einer der bisher erwähnten Verbindungen. Eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff, welche ein Volum Sauerstoff und zwei Volumina Wasserstoff enthält, explodiert durch Hitze. Man kann dies leicht bewirken, indem man einen elektrischen Funken durch die Mischung gehen läßt. Während bei einer Mischung von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak der Gleichgewichtszustand schon erreicht ist, wenn sehr geringe Mengen der Verbindung mit zum größten Teil nicht gebundenen Gasen gemischt sind, ist das Gegenteil bei Wasserstoff und Sauerstoff der Fall. Hier ist im Falle des Gleichgewichts fast der gesamte Sauerstoff und Wasserstoff in gebundenem und nur Spuren in nicht gebundenem Zustande vorhanden. Diese Vereinigung kann man auch bei viel niedrigeren

Temperaturen sich langsam vollziehen lassen, sie geht schon bei 300 ° vor sich. Kolloidales Platin, das in der Weise hergestellt wird, daß man einen Lichtbogen zwischen Platinpolen in reinem Wasser herstellt, und welches offenbar im Wasser sehr fein verteiltes Platin ist, hat die Eigenschaft, sogar bei Lufttemperatur eine Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff zu bewirken, wenn es beständig mit diesen Gasen in Berührung bleibt. Wenn andererseits Wasserdampf auf eine sehr hohe Temperatur über 1800 ° erhitzt wird, so findet die Zersetzung in seine Bestandteile sehr schnell statt. So ist es möglich, ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff zu erhalten, wenn man Dampf durch ein Rohr gehen läßt, in welchem eine Platindrahtspirale durch einen elektrischen Strom weißglühend erhalten wird.

Solche Prozesse nennt man „reversibel“, sie werden durch Gleichungen ausgedrückt, wie:

$$OH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2, \qquad 2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O,$$
$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3.$$

Wasserstoff verbindet sich auch mit Schwefel, wenn man ihn durch ein Gefäß mit siedendem Schwefel leitet, und Schwefelwasserstoff, H_2S, zersetzt sich, wenn er auf dunkle Rotglut erhitzt wird.

Interessant ist auch das Verhalten der Halogene zum Wasserstoff. Wenn man durch Elektrolyse von Kaliumhydrofluorid, HKF_2, in Gegenwart von Fluorwasserstoff, H_2F_2, in einem U-Rohr Fluor darstellt, so ist es möglich, dadurch, daß man das Entweichen des Wasserstoffs verhindert, eine Gasblase durch das Knie des U-Rohres in das Fluor aufsteigen zu lassen. Im Moment der Vereinigung dieser Gase erfolgt eine heftige Explosion. Dies zeigt, daß sich die beiden Gase sogar schon im Dunkeln vereinigen und H_2F_2 bilden. Chlor und Wasserstoff dagegen verbinden sich im Dunkeln nicht. Wenn sie aber diffusem Tageslicht ausgesetzt

werden, so erfolgt langsam eine vollständige Vereinigung. In dem hellen Sonnenlichte oder bei Belichtung durch brennendes Magnesium explodiert das Gasgemisch unter Bildung von *HCl*. Brom und Wasserstoff vereinigen sich zu *HBr*, wenn man einen Wasserstoffstrom durch eine mit Brom gefüllte Waschflasche und dann durch ein rotglühendes Rohr von Quarzglas leitet. Bei einem kleinen Überschuß von Wasserstoff ist diese Vereinigung fast quantitativ. Jod und Wasserstoff dagegen vereinigen sich nur sehr unvollständig zu Jodwasserstoff, *HJ*. Beim Erhitzen wird ein großer Teil derselben in Wasserstoff und Jod zersetzt. Die Bedingungen für die Bildung und Zersetzung des Jodwasserstoffs hat man viel genauer untersucht, als die anderen bisher erwähnten Reaktionen dieser Art; da sie für alle reversiblen Reaktionen charakteristisch sind, wollen wir sie etwas genauer betrachten.

Die Geschwindigkeit, mit welcher Jodwasserstoff aus einer Mischung von Wasserstoff und Jod bei einer bestimmten Temperatur gebildet wird, ist bei weitem größer als die, mit welcher die umgekehrte Reaktion, die Zersetzung von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff, verläuft. Es wurde, um dies festzustellen, eine gewogene Menge Jod in ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr gegeben; nachdem das verschlossene Rohr genügend lange erhitzt worden war, so, daß sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde es unter Wasser geöffnet. Der Jodwasserstoff der sich gebildet hatte, löste sich sofort im Wasser, während der nicht gebundene Wasserstoff volumetrisch bestimmt werden konnte. Die im Wasser zurückgebliebene Menge nicht gebundenen Jods wurde in bekannter Weise bestimmt. So war es möglich, das Verhältnis von gebundenem zu nicht gebundenem Wasserstoff festzustellen. Nach einem vor Jahren aufgestellten Gesetze ist die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung von der in der Volumeinheit enthaltenen Molekülzahl, der sogen. „aktiven

Masse“ aller reagierenden Substanzen, abhängig. (Verdoppeln wir in der erwähnten Gasmischung die Wasserstoffmenge, so verdoppeln wir auch seine „aktive Masse“.) Bezeichnen wir mit $[J_2]$ die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle gasförmigen Jods, mit $[H_2]$ die des Wasserstoffs, und es sei $[HJ]$ die Zahl der durch Einwirkung dieser Gase aufeinander gebildeten Moleküle Jodwasserstoff, dann wird die Bildungsgeschwindigkeit des letzteren, die sowohl $[J]$ als auch $[H]$ proportional ist, deren Produkte $[H \times J]$ proportional sein. Da $H_2 + J_2 = 2\,HJ$ ist, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit von HJ in H_2 und J_2 proportional $[HJ \times HJ]$ oder $[HJ]^2$ sein. Bezeichnen wir die Bildungsgeschwindigkeit mit k, die der Zersetzung mit k_1, so wird im Gleichgewicht die Bedingung erfüllt sein müssen:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{[H \times J]}{[HJ]^2}.$$

Nun fand man, daß nach erlangtem Gleichgewicht bei einer Temperatur von 440 ° und einem Druck von einer Atmosphäre von einem Molekül Gesamtwasserstoff 0,28 Moleküle frei und 0,72 gebunden waren. Die Zahl der freien Jodmoleküle muß an Zahl gleich der der freien Wasserstoffmoleküle sein, nämlich 0,28, die Zahl der Jodwasserstoffmoleküle $[HJ]$, gemäß obiger Reaktionsgleichung, gleich der doppelten Zahl der umgesetzten Wasserstoffmoleküle, mithin $= 2 \times 0{,}72$. Also lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{0{,}28 \times 0{,}28}{(2 \times 0{,}72)^2} = 0{,}0375.$$

Die Zahl besagt, daß sich bei 440 ° die Zersetzungsgeschwindigkeit von reinem HJ zu seiner Bildungsgeschwindigkeit aus molekularen Mengen J und H verhält wie 1 : 0,0375 oder wie 26 : 1.

b) Hydride werden auch in großer Zahl durch Einwirkung eines Elementes auf eine Verbindung

gebildet. Dieses Verfahren wurde ziemlich ausführlich bei Beschreibung der Prozesse zur Herstellung von Elementen behandelt. Wenn z. B. ein Wasserstoffstrom über heißes Kupferoxyd geleitet wird, bildet sich Wasser, H_2O, während das Oxyd zu Kupfer reduziert wird:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Diese Reaktion ist aber nicht reversibel.

Die auf Seite 21 erwähnten Oxyde werden in dieser Weise reduziert. Sulfide erhitzt man im allgemeinen nicht im Wasserstoffstrom, um ihnen den Schwefel zu entziehen, jedoch können die Sulfide, welche sich schon allein durch Hitze zersetzen, ebenso wie die Oxyde behandelt werden. Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff bilden sich, wenn die Halogenverbindungen von Metallen im Wasserstoffstrom erhitzt werden. Nach diesem Verfahren werden jedoch diese Wasserstoffverbindungen nicht hergestellt.

c) Die dritte Methode — Erhitzung von Verbindungen — wird ebenfalls nicht zur Herstellung von Hydriden benutzt, doch wendet man sie häufig an, um die Verbindung herzustellen, aus der das Hydrid gewonnen wird. Alle Verbindungen, welche Kristallwasser enthalten, verlieren dasselbe bei hoher Temperatur, ebenso entweicht aus Doppelverbindungen des Ammoniaks dieses letztere beim Erhitzen. Verbindungen der Art des Kalziumchlorids, $CaCl_2$, kristallisieren mit Wasser; die Formel der wasserhaltigen Verbindung ist dann $CaCl_2 + 6H_2O$. Es gibt auch eine analoge Verbindung, in der das Wasser durch Ammoniak ersetzt ist, $CaCl_2 \cdot 6NH_3$; solche Verbindungen verlieren Ammoniak ebenso wie das Wasser beim Erhitzen. Auf diese Weise gelang es Faraday, Ammoniak zu verflüssigen, welches ja bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Er füllte Kalzium oder Silberammoniumchlorid, $AgCl \cdot NH_3$, in ein U-Rohr, verschloß das Rohr und kehrte es um. Dann erwärmte er den

einen Schenkel, während er den anderen durch eine Kältemischung abkühlte. In diesem letzteren verdichtete sich das Gas unter dem gemeinsamen Einfluß der Kälte und des Druckes.

d) Die meisten Hydride können nach der vierten Methode — der Einwirkung von Verbindungen aufeinander — hergestellt werden. Das zersetzende Agens ist entweder Wasser, eine Säure oder ein Alkali.

1. Wasser: Sumpfgas, CH_4, Äthylen, C_2H_4, Azetylen, C_2H_2, Ammoniak, NH_3, und Phosphorwasserstoff, PH_3, können durch Einwirkung von Wasser auf gewisse Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen hergestellt werden. Die gelben, durchsichtigen Kristalle des Aluminiumkarbides, Al_4C_3, die durch Erhitzen einer Mischung von Kohlenstoff und Tonerde auf Weißglut im elektrischen Ofen entstehen, geben bei der Behandlung mit Wasser reines Methan:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Mangankarbid, das in Gestalt von schwarzen Kristallen durch Erhitzung einer Mischung von Manganoxyd und Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhalten wird, gibt eine Mischung gleicher Volumina Wasserstoff und Methan:

$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$

Die Karbide des Lithiums, Kalziums, Strontiums und Bariums, welche in gleicher Weise im elektrischen Ofen hergestellt werden, geben mit Wasser Azetylen:

$$Li_2C_2 + 2H_2O = 2LiOH + C_2H_2,$$
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Die Karbide des Cers, CeC_2, Lanthans, LaC_2, Yttriums, YC_2, und Thoriums, ThC_2, geben eine Mischung von Methan, Äthylen, C_2H_4, und Azetylen, manchmal mit Wasserstoff gemischt. Urankarbid, U_2C_2, gibt Methan, Äthylen und Wasserstoff, aber kein Azetylen.

Die Nitride des Magnesiums oder Kalziums, die durch Erhitzen der Metalle im Stickstoffstrom erhalten werden, geben mit Wasser Ammoniak:

$$Mg_3 N_2 + 6 H_2 O = 2 NH_3 + 3 Mg(OH)_2.$$

Kalziumphosphid, das durch Erhitzen von Kalk mit Phosphor entsteht, zersetzt sich mit Wasser in gleicher Weise und gibt Phosphorwasserstoff:

$$Ca_3 P_2 + 6 H_2 O = 3 Ca(OH)_2 + 2 PH_3.$$

Die Sulfide des Magnesiums und Aluminiums, $Mg S$ und $Al_2 S_3$, werden auch durch Wasser zersetzt, wodurch Schwefelwasserstoff und die Hydroxyde der Metalle gebildet werden:

$$Mg S + 2 HOH = Mg(OH)_2 + H_2 S,$$
$$Al_2 S_3 + 6 HOH = 2 Al(OH)_3 + 3 H_2 S.$$

Die Halogenverbindungen einer Anzahl von Elementen werden durch Wasser sofort zersetzt, indem sich die entsprechenden Halogenwasserstoffe und die Hydroxyde der Elemente bilden. Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bors, Siliziums, Titans, Phosphors, Schwefels, Selens und Tellurs werden in dieser Weise zersetzt. Dieses Verfahren wird praktisch für die Herstellung von Bromwasserstoff, HBr, und Jodwasserstoff, HJ, mit Hilfe des Phosphors verwendet. Es ist dabei nicht notwendig, zunächst das Phosphorbromid oder -Jodid herzustellen, sondern es genügt schon, wenn man zu Wasser, das mit Phosphor in Berührung ist, Brom fügt, wodurch Bromwasserstoff entwickelt wird. In gleicher Weise braucht man nur eine Mischung von Jod, Wasser und rotem Phosphor zu erwärmen, um Jodwasserstoff zu erhalten. Es ist nicht ratsam, für diese Reaktionen gelben Phosphor zu verwenden, da dann die Reaktion zu heftig verläuft. Man kann annehmen, daß Phosphor und Halogen sich zu einer Verbindung vereinigen, welche 5 Atome Halogen

auf 1 Atom Phosphor enthält, die sofort durch Wasser zersetzt wird:

$$PBr_5\,(PJ_5) + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 5\,HBr\,(5\,HJ).$$

Die gasförmigen Wasserstoffverbindungen können über Quecksilber oder in einem Gefäß durch Verdrängung der Luft aufgefangen oder auch in Wasser gelöst und so eine Lösung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure hergestellt werden.

Ein in der Technik angewendetes, patentiertes Verfahren zur Herstellung von Chlorwasserstoff, HCl, beruht auf der Zersetzung von Magnesiumchlorid durch Erhitzen im Dampfstrom. Es bildet sich dadurch eine Doppelverbindung von Magnesiumoxyd und -chlorid, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem frei gewordenen Chlor vereinigt. Der gasförmige Chlorwasserstoff wird durch Türme geleitet, in denen er mit Wasser in Berührung kommt und so eine Lösung von Salzsäure bildet.

2. Viele Verbindungen, aus denen Hydride dargestellt werden, lassen sich nicht durch Wasser allein zersetzen, sondern es muß noch eine Säure, meistenteils Salzsäure, zugegen sein. Es ist nicht leicht, hierfür einen Grund anzugeben. Es kann sein, daß die außerordentlich geringe Zahl von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen im Wasser in manchen Fällen genügt, um die Zersetzung herbeizuführen, in manchen aber nicht, und dann, wenn die Zersetzung nur in Gegenwart einer Säure erfolgt, eben eine viel größere Zahl von Wasserstoffionen erforderlich ist. Man hat auch festgestellt, daß die Wärmemenge, die durch Zersetzung der von Wasser angreifbaren Verbindungen entwickelt wird, größer ist als die Wärme, welche aus den Verbindungen frei werden würde, die dem Wasser widerstehen, falls sie durch dasselbe angegriffen würden. Viele Hydride werden also mit Hilfe von Säuren dargestellt. Magnesiumborid, Mg_3B_2, gibt mit Salzsäure sehr geringe Mengen von BH_3. Da diese Verbindung

ein sehr unbeständiges Gas ist, zersetzt sie sich fast vollständig in Bor und Wasserstoff. Eine analoge Verbindung, $Mg_2\,Si$, die durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure und Magnesiumpulver auf Rotglut dargestellt wird, entwickelt bei Vereinigung mit Chlorwasserstoffsäure Siliziumwasserstoff, $Si\,H_4$, ein farbloses, sich selbst entzündendes Gas:

$$Mg_2\,Si + 4\,H\,Cl\ \text{aq} = 2\,Mg\,Cl_2\ \text{aq} + Si\,H_4.$$

Arsenwasserstoff, $As\,H_3$, und Antimonwasserstoff, $Sb\,H_3$, stellt man aus Arsen- oder Antimonnatrium oder -zink dar:

$$Na_3\,As + 3\,H\,Cl\ \text{aq} = 3\,Na\,Cl\ \text{aq} + As\,H_3,$$
$$Zn_3\,Sb_2 + 6\,H\,Cl\ \text{aq} = 3\,Zn\,Cl_2\ \text{aq} + 2\,Sb\,H_3.$$

Diese Gase kann man auch mit Wasserstoff vermischt herstellen, wenn man eine Lösung von Arsen- oder Antimonchlorid, welche man durch Auflösen der beiden Metalloxyde in Salzsäure erhält, mit Zink behandelt. Die erste Phase der Reaktion ist die Abscheidung von Arsen oder Antimon durch Zink:

$$2\,As^{\cdots}\,Cl'_3\ \text{aq} + 3\,Zn = 3\,Zn^{\cdot\cdot}\,Cl'_2\ \text{aq} + 2\,As.$$

Elektrisch neutrales Zink führt das positiv geladene Arsen in metallisches Arsen über, indem es selbst dessen positive Ladung aufnimmt. Das Arsen und das noch nicht angegriffene Zink bilden ein galvanisches Element, welches die Salzsäure elektrolysiert:

$$2\,H^{\cdot}\,Cl'\ \text{aq} + Zn^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot}\,Cl'_2\ \text{aq} + 2\,H^{\cdot}.$$

Das Wasserstoffion vereinigt sich mit dem in dem galvanischen Element negativ geladenen Arsen und bildet elektrisch neutralen Arsenwasserstoff, der gasförmig entweicht:

$$3\,H^{\cdot} + As''' = As\,H_3.$$

Wenn ein Element im Augenblick seiner Abscheidung eine Verbindung mit einem anderen eingeht, so sagt man, es reagiert in statu nascendi. Ein Element in diesem Zustande unterscheidet sich von einem gewöhnlichen

Element dadurch, daß es, gerade im Begriff seine elektrische Ladung abzugeben, sich entweder mit sich selbst verbinden kann, indem es seine elektrische Ladung verliert, $H^{\cdot} + H^{\cdot} = H_2$, oder in eine andere Verbindung eintreten kann, wie in dem eben erwähnten Falle. Dieses Verfahren zur Herstellung von Arsen- und Antimonwasserstoff verwendet man zum Nachweis von Arsen und Antimon. Diese Methode wurde von Marsh vorgeschlagen. Wenn man diese Wasserstoffverbindungen durch ein rotglühendes Rohr leitet, so zersetzen sie sich sehr leicht unter Bildung eines grauen (Arsen-) oder schwarzen (Antimon-) Niederschlages. Der erstere ist leichter oxydierbar als der letztere und löst sich in Chlorkalklösung, der letztere dagegen nicht. Diese Methode ist besonders geeignet, um eine Vergiftung vermittelst Arsens oder Antimons festzustellen.

H_2S, H_2Se, H_2Te. — Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff werden aus den Sulfiden, Seleniden und Telluriden durch Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure hergestellt.

$$FeS + H^{\cdot}{}_2SO_4'' \text{ aq} = Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' \text{ aq} + H_2S,$$

$$Sb_2S_3 + 6\,H^{\cdot}Cl' \text{ aq} = 2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot}Cl'_3 \text{ aq} + 3\,H_2S,$$

$$Na^{\cdot}{}_2Se'' \text{ aq} + H^{\cdot}{}_2SO_4'' \text{ aq} = Na^{\cdot}{}_2SO_4'' \text{ aq} + H_2Se.$$

Säuren. — Die Wasserstoffverbindungen des Fluors, Chlors, Broms und Jods nennt man in wässeriger Lösung „Säuren“. Wie schon erwähnt, wurde dieser Name ursprünglich nur für solche Verbindungen angewandt, welche einen scharfen Geschmack haben und die Farbe gewisser vegetabilischer Farbstoffe ändern. Später bezeichnete man mit diesem Worte alle die Verbindungen, welche, wenn sie auch nicht sauer schmecken, Karbonate unter Aufbrausen zersetzen und mit den Metalloxyden Salze bilden. Alle Säuren enthalten Wasserstoff. Man kann sie daher in sehr einfacher Weise folgendermaßen definieren: Säuren sind solche Verbindungen, welche

beim Auflösen in Wasser oder in einem anderen ionisierenden Lösungsmittel Wasserstoffionen bilden. Nach dieser Definition gehören zu den Säuren die Wasserstoffverbindungen des Fluors, Chlors, Broms und Jods, wie auch die des Schwefels, Selens und Tellurs. Diese sind in Lösungen folgendermaßen ionisiert: $H^{\cdot} F'$ aq, $H^{\cdot} Cl'$ aq, $H^{\cdot} Br'$ aq, $H^{\cdot} J'$ aq, $H^{\cdot} SH'$ aq, $H^{\cdot} SeH'$ aq, $H^{\cdot} TeH'$ aq. Ferner gehören zu den Säuren Verbindungen, in denen der Wasserstoff nicht mit einem Element, sondern mit einer Gruppe von Elementen verbunden ist, wie z. B. in $H_2^{\cdot} SO_4''$ aq oder $H^{\cdot} NO_3'$ aq. In verdünnten Lösungen ist die Schwefelsäure weniger ionisiert als die Salzsäure, ungefähr im Verhältnis von 1 : 2, sie ist deshalb eine schwächere Säure. Wenn man nämlich zu einer Mischung der beiden Säuren in molekularen Mengen irgend ein Hydroxyd, z. B. Natriumhydroxyd, setzt, und zwar nur so viel, als einer der beiden Säuren entspricht, so bildet sich mehr Natriumchlorid als -sulfat. Beim Erhitzen irgend eines Halides, z. B. eines Chlorides mit Schwefelsäure allerdings entweicht die Chlorwasserstoffsäure, da sie flüchtig ist, in nicht isonisiertem Zustande, während das Natrium als Sulfat zurückbleibt. Diese eben erwähnten Hydride werden in folgender Weise erzeugt: Fluorwasserstoff, $H_2 F_2$, wird allgemein durch Destillation von Fluorkalzium, welches in der Natur als „Flußspat“ vorkommt, mit Schwefelsäure in Blei- oder Platingefäßen hergestellt:

$$Ca F_2 + H_2 SO_4 = Ca SO_4 + H_2 F_2.$$

Die Anwendung von Blei oder Platin ist deshalb erforderlich, weil Fluorwasserstoff Glas oder Porzellan, die Materialien, aus denen gewöhnlich die Flaschen oder Retorten hergestellt werden, angreift. Er verbindet sich mit der darin enthaltenen Kieselsäure zu Siliziumfluorid:

$$Si O_2 + 2 H_2 F_2 = Si F_4 + 2 H_2 O.$$

Von allen Metallen ist außer den erwähnten nur noch Gold gegen Fluorwasserstoff beständig. Die Her-

stellung der anderen Halogenwasserstoffverbindungen ist einfacher. Chlorwasserstoff, HCl, wird durch Destillation einer Mischung von gewöhnlichem Salz und Vitriolöl in einer Glasretorte dargestellt:

$$NaCl + H_2SO_4 = HNaSO_4 + HCl.$$

Die fabrikmäßige Darstellung geschieht in rotierenden kreisförmigen Öfen, in welche durch Trichter von oben die Mischung eingefüllt wird. Bei höherer Temperatur geht die Reaktion noch weiter, indem sich das neutrale Natriumsulfat bildet:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Der Chlorwasserstoff wird in Türme geleitet, die mit Koks gefüllt sind, über welchen Wasser herabrieselt. Das Gas wird dort von dem Wasser gelöst und es bildet sich eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffsäure oder, wie man gewöhnlich sagt, Salzsäure.

Bromwasserstoff, HBr, und Jodwasserstoff, HJ, können in gleicher Weise durch Destillation des Natrium- oder Kaliumbromids oder -jodids mit der berechneten Menge Schwefelsäure hergestellt werden. Die Gleichung lautet:

$$2\,KBr(2\,KJ) + H_2SO_4\ \text{aq} = K_2SO_4\ \text{aq} + 2\,HBr(2\,HJ).$$

Da jedoch der Brom- oder Jodwasserstoff leicht reduzierend auf die Schwefelsäure einwirkt, durch Entziehung eines Atomes Sauerstoff ($H_2SO_4 + 2\,HJ = H_2SO_3 + H_2O + J_2$) ist es ratsam, anstatt der Schwefelsäure Phosphorsäure, H_3PO_4, anzuwenden, welche durch Jodwasserstoff nicht reduziert wird:

$$H_3PO_4 + 2\,KJ = HK_2PO_4 + 2\,HJ.$$

Alle diese Halogenwasserstoffe sind Gase. Sie können entweder über Quecksilber oder in der Weise aufgefangen werden, daß man sie auf den Boden einer Flasche leitet, die mit Luft gefüllt ist. Infolge des geringeren spezifischen Gewichtes der Luft wird sie nach oben gedrängt und entweicht durch den Hals der Flasche. Über Wasser

kann man diese Gase nicht auffangen, da sie darin leicht löslich sind.

Die Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3, wird ebenfalls als Gas durch Erwärmung ihres Natriumsalzes mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist auch in Wasser leicht löslich.

3. Einige Hydride lassen sich auch mit Hilfe eines Alkali, d. h. eines Hydroxydes der Natrium- oder Kalziumgruppe herstellen. Man kann für diesen Zweck zwar auch andere Hydroxyde benutzen, aber diese wirken nicht so kräftig und werden auch nicht allgemein angewandt.

Zu den in dieser Weise hergestellten Hydriden gehört das Ammoniak, NH_3, und das Hydrazin, N_2H_4. Diese Körper vereinigen sich mit Säuren, z. B. gibt eine Mischung von Ammoniak mit Chlorwasserstoff Ammoniumchlorid, NH_4Cl:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Bei Bildung dieser Verbindung ändert sich die Valenz des Stickstoffatoms. Im Ammoniak ist der Stickstoff dreiwertig, $N\equiv$, durch die Vereinigung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoff wird der Stickstoff fünfwertig, $N\overline{\equiv}$. Bei der Destillation einer Mischung von Ammoniumchlorid mit Ätznatron oder gelöschtem Kalk, entweder in Gegenwart von Wasser oder auch ohne dasselbe, tritt folgende Reaktion ein:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O,$$
$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Zunächst bildet sich Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, das aber beim Erhitzen nicht beständig ist und sich in Ammoniak und Wasser zersetzt. Das Hydrazin, eine Verbindung der Formel N_2H_4, wird in gleicher Weise aus seiner Verbindung mit Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt.

Die Hauptmenge des käuflichen Ammoniaks wird bei der Leuchtgasbereitung gewonnen. Man stellt sich vor, daß bei der Destillation der Kohle, deren Varietäten

alle Stickstoff enthalten, das Methan, der Hauptbestandteil des Leuchtgases, bei starker Erhitzung sich in Kohlenstoff und Wasserstoff spaltet. Der Wasserstoff vereinigt sich im Augenblicke seiner Entstehung, „in statu nascendi", mit dem Stickstoff, der sich auch im nascierenden Zustande befindet. Da Ammoniak in Wasser sehr leicht löslich ist, die anderen Bestandteile des Leuchtgases aber nicht, so wird es dem Gase entzogen, indem es durch „Skrubber", mit angefeuchteten Ziegelstücken gefüllte Rohre, geleitet wird. Das Ammoniakgas löst sich im Wasser, während das Leuchtgas weitergeleitet wird. Diese Ammoniaklösung wird mit Salzsäure gemischt und zur Trockne gedampft. Dann wird das zurückbleibende Ammoniumchlorid in der oben beschriebenen Weise mit Kalk destilliert. Das Ammoniakgas wird in Wasser aufgefangen und in Form einer konzentrierten Lösung, welche „liquor Ammoniae" genannt wird, in den Handel gebracht.

b) Durch Vereinigung zweier Hydride bilden sich Doppelhydride. So vereinigt sich z. B. Ammoniak und Hydrazin mit den Halogenwasserstoffen zu Salzen, z. B. Ammoniumchlorid, NH_4Cl. Da diese Körper aber den Metallsalzen analog sind, werden sie später mit diesen behandelt werden.

Eigenschaften der Hydride. — Die Hydride des Lithiums, Natriums, Kaliums, Eisens, Nickels, Palladiums und Platins unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von den anderen Wasserstoffverbindungen denn sie sind feste Körper, die sich beim Erhitzen zersetzen. Graham, welcher das Palladiumhydrid untersuchte, glaubte infolge seiner merkwürdigen metallischen Eigenschaften annehmen zu müssen, daß es eine Legierung einer metallischen Form des Wasserstoffes sei, welcher er den Namen „Hydrogenium" gab. Man glaubte lange Zeit, daß flüssiger Wasserstoff die charakteristische Eigenschaft der Metalle, nämlich metallischen Glanz haben

müsse. Diese Vermutung traf jedoch nicht zu, denn flüssiger Wasserstoff ist farblos, und in festem Zustande hat er ein dem Schnee gleichendes, weißes, kristallinisches Aussehen. Man muß allerdings zugeben, daß Wasserstoff in vielen Verbindungen sich den Metallen sehr ähnlich verhält, wie wir in folgendem häufig sehen werden.

Die übrigen Hydride kann man in drei Klassen einteilen: Zur ersten Klasse gehören diejenigen, die weder mit Säuren noch mit Basen reagieren, d. h. sich neutral verhalten. Das sind die Wasserstoffverbindungen des Bors, Kohlenstoffes, Siliziums, Arsens und Antimons. Das Hydrid des Phosphors kann man beinahe auch noch zu dieser Klasse rechnen, obgleich seine Verbindungen mit Säuren sehr unbeständig sind. Der zweiten Klasse gehören die Verbindungen an, die mit Basen reagieren, nämlich Wasser und die Hydride des Schwefels, Selens und Tellurs. Solche Verbindungen der Basen mit Wasser nennt man Hydroxyde, mit Schwefelwasserstoff Hydrosulfide. Dieselben werden später betrachtet werden, es möge hier nur ein Beispiel angeführt werden: Wenn gebrannter Kalk mit Wasser befeuchtet wird, wird er gelöscht, es bildet sich Kalziumhydroxyd, $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Ferner gehören zu dieser Klasse die Wasserstoffverbindungen des Fluors, Chlors, Broms und Jods, welche mit Oxyden in folgender Weise reagieren:

$$CuO + 2\,HCl\,\text{aq} = CuCl_2\,\text{aq} + H_2O.$$

Die Stickstoffwasserstoffsäure reagiert in gleicher Weise. Die Hydride dieser Klasse werden alle mit Ausnahme des Wassers Säuren genannt. Die zu der dritten Gruppe gehörigen Wasserstoffverbindungen, Ammoniak, Hydrazin vereinigen sich mit Säuren zu Salzen Den Phosphorwasserstoff kann man nach seinem Verhalten in einigen Fällen auch zu dieser Gruppe rechnen. Die Umsetzung ist folgende:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl,\ PH_3 + HJ = PH_4J.$$

Für diese Reaktionen scheint die Gegenwart von Wasser erforderlich zu sein, wenigstens für die erste der beiden Umsetzungen, denn wenn man vollkommen trockenen Chlorwasserstoff mit vollkommen trockenem Ammoniak mischt, erfolgt keine Vereinigung dieser beiden Körper. Die Erklärung für dieses Verhalten ist vielleicht darin zu suchen, daß durch die Feuchtigkeit das Chlorwasserstoffmolekül ionisiert und dadurch fähig gemacht wird, sich mit dem Ammoniak zu verbinden, was der nicht ionisierte Chlorwasserstoff nicht tut. Diese Verbindungen werden unter dem Kapitel „Salze“ besprochen werden.

Die Hydride des Bors, Kohlenstoffes, Siliziums, Phosphors, Arsens und Antimons lösen sich nicht in Wasser, während die des Stickstoffes, Schwefels, Selens, Tellurs und der Halogene darin löslich sind. Mit Ausnahme des Wassers und einiger später zu beschreibender Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffes sind alle diese Hydride bei Lufttemperatur gasförmig. Auf die Tatsache, daß das Wasser bei dieser Temperatur flüssig und nicht, wie zu erwarten steht, gasförmig ist, muß besonders hingewiesen werden. Das Wasser hat in Dampfform die Dichte 9 und dementsprechend das Molekulargewicht 18, deshalb entspricht ihm die Formel H_2O. Nun haben bekanntlich die Verbindungen des Schwefels, die in ihrer Formel und in vielen Eigenschaften den Sauerstoffverbindungen analog sind, einen höheren Siedepunkt als die entsprechende Sauerstoffverbindung. Kohlenstoffbisulfid, CS_2, z. B., siedet bei 44 °, während der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei — 80 ° liegt. Wasser siedet bei 100 °, die analoge Schwefelverbindung, der Schwefelwasserstoff, dagegen verdichtet sich erst weit unter 0 °. Mit Hilfe einer Methode, die sich der Kapillarität, d. h. des Ansteigens von Flüssigkeiten in kapillaren Röhren bedient, fand man, daß das Molekulargewicht der meisten Körper in flüssigem Zustande dem in gasförmigem entspricht, beim Wasser

jedoch viel größer ist. Man muß daher für den flüssigen Zustand des Wassers eine komplexere Formel annehmen als $H_2 O$, vielleicht $H_4 O_2$ oder ein noch größeres Molekül. Gasförmiger Fluorwasserstoff hat im Gegensatz zu den ihm verwandten Verbindungen ein höheres Molekulargewicht, als der Formel HF entspricht. Die Dichtebestimmung läßt auf eine Formel $H_2 F_2$ schließen. Diese Tatsachen sind wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei relativ niedrigen Temperaturen der Sauerstoff eine höhere Valenz als 2 und Fluor als 1 hat. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Strukturformel von flüssigem Wasser

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big\rangle O = O \Big\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

und des Fluorwasserstoffes $HF = FH$ ist, worin der Sauerstoff vier-, resp. das Fluor dreiwertig ist.

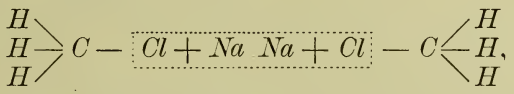
Kohlenwasserstoffe. — Die Hydride des Kohlenstoffes, die „Kohlenwasserstoffe", sind außerordentlich zahlreich und bilden daher eine wichtige Gruppe von Körpern. In vieler Hinsicht sind sie den Metallen analog, denn sie liefern Derivate, die denen der Metalle gleichen. Die Herstellung einiger Kohlenwasserstoffe wurde schon beschrieben. Um aber eine vollständigere Anschauung von ihrer Struktur und ihrem Verhalten zu geben, möge hier eine Beschreibung anderer Darstellungsarten eingefügt werden.

Wenn Methan oder Sumpfgas mit dem gleichen Volum Chlor gemischt und dem Tageslicht (nicht dem Sonnenlicht, da sonst eine Explosion erfolgen würde) ausgesetzt wird, tritt folgende Reaktion ein:

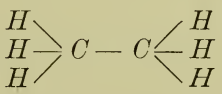
$$CH_4 + Cl_2 = CH_3 Cl + H Cl.$$

Das dadurch entstehende Gas wird Methylchlorid genannt und ist in Äther, einer flüchtigen, flüssigen Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff löslich. Gibt man in diese Lösung Stückchen von metal-

lischem Natrium, so entzieht dieses dem Methylchlorid das Chlor und macht ein Gas frei, welches nach der Analyse die Formel CH_3 besitzt. Wenn diese Formel richtig wäre, müßte ein Grammolekül desselben 22,4 Liter einnehmen. 15 g entsprechen aber 11,2 Litern, mithin muß sein Molekulargewicht 30 und nicht 15 und seine Formel nicht CH_3, sondern C_2H_6 sein. Sicherlich erfolgt die Umsetzung in folgender Weise:



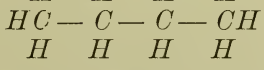
indem die beiden CH_3-Gruppen sich zu der komplexen Gruppe



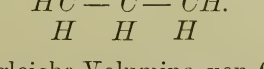
vereinigen. Wenn man dieses Gas C_2H_6, welches Äthan genannt wird, mit dem gleichen Volum Chlor mischt, so reagiert es in derselben Weise, wie das Methan, indem sich Äthylchlorid bildet:

$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl.$$

Wird Äthylchlorid in Äther gelöst und mit Natrium behandelt, so bildet sich nicht C_2H_5, sondern C_4H_{10}. Man kann annehmen, daß die Konstitution dieses neuen Kohlenwasserstoffes, des Butans

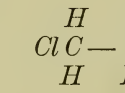


ist. Eine Mischung von Methyl- und Äthylchlorid gibt mit Natrium den dazwischen liegenden Kohlenwasserstoff, C_3H_8, das Propan

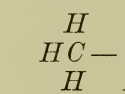


Mischt man gleiche Volumina von Chlor und Propan, so entstehen zwei Propylchloride. Dieselben sind in

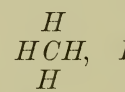
Formel und Molekulargewicht einander gleich, und man nimmt an, daß der Unterschied auf der Stellung des eingetretenen Chloratoms beruht. In dem einen Falle ist das Chloratom an ein endständiges Kohlenstoffatom getreten, nämlich:



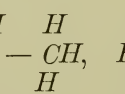
während in dem anderen ein in der Mitte stehendes Wasserstoffatom ersetzt ist,



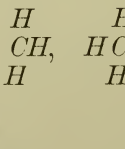
Diese beiden Propylchloride geben ebenfalls zwei Methylpropane oder Butane. Man nennt derartige Substanzen isomer. Wir lassen nun die Namen und Formeln einiger zu dieser Gruppe gehöriger Kohlenwasserstoffe folgen. Die einzelnen Glieder dieser Gruppe von Verbindungen, welche eine „homologe Reihe“ bilden, unterscheiden sich von jedem folgenden um die Gruppe CH_2.



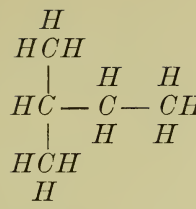
Methan Äthan



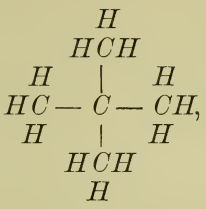
Propan Butan



Isobutan Pentan



Isopentan



Tetramethylmethan

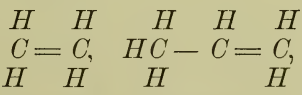
Wenn Methylchlorid mit dem gleichen Volum Chlor gemischt und dem Licht ausgesetzt wird, so bildet sich Dichlormethan:

$$CH_3\,Cl + Cl_2 = CH_2\,Cl_2 + H\,Cl.$$

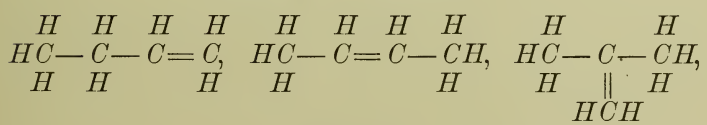
Diese Verbindung ist ebenso wie das Methylchlorid gasförmig und in Äther löslich. Behandelt man diese ätherische Lösung mit Natrium, so verliert das Dichlormethan Chlor und bildet Äthylen:

$$CH_2\,Cl_2 + 4\,Na + Cl_2\,CH_2 = 4\,Na\,Cl + \begin{matrix} H & H \\ C = & C. \\ H & H \end{matrix}$$

Der Kohlenstoff ist in dieser Verbindung auch noch vierwertig, die beiden Atome sind aber „doppelt gebunden". Es gibt auch Homologe des Äthylens, von welchen wir einige anführen wollen:



Äthylen Propylen



Butylene.

Diese Kohlenwasserstoffe haben die Eigentümlichkeit, daß sie sich außerordentlich leicht mit den Halogenen vereinigen und „Öle" bilden. Sie heißen daher „Olefine" oder „Ölbildner". Ebenso verbinden sie sich mit nas-

zierendem Wasserstoff und gehen in Kohlenwasserstoffe der zuerst erwähnten Gruppe über, welche Paraffine heißen. Folgende Gleichungen kennzeichnen diese Veränderungen:

$$\begin{array}{cc} H_2C & Cl \\ \| & + \\ H_2C & Cl \end{array} + \begin{array}{c} | \\ | \end{array} = \begin{array}{c} H_2CCl \\ | \\ H_2CCl, \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2H = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Läßt man auf Dichlormethan wiederum Chlor einwirken, so bildet sich Trichlormethan, $CHCl_3$, welches Chloroform genannt wird. Wenn diesem durch Natrium das Chlor entzogen wird, so entsteht Azetylen, C_2H_2, nach der Gleichung:

$$HCCl_3 + 6\,Na + Cl_3CH = 6\,NaCl + HC \equiv CH.$$

Hier sind die beiden Kohlenstoffatome dreifach gebunden, man nimmt an, daß sie noch vierwertig sind. Das Azetylen vereinigt sich sehr leicht mit Chlor zu Tetrachloräthan:

$$HC \equiv CH + 2\,Cl_2 = Cl_2HC - CHCl_2.$$

Es gibt auch noch andere Kohlenwasserstoffe, welche mit dem Azetylen eine homologe Reihe bilden.

Wenn man Azetylen durch ein rotglühendes Rohr leitet, findet eine „Polymerisation“ statt, d. h. zwei oder mehrere Moleküle vereinigen sich zu einem komplexeren Molekül. In diesem Falle bilden drei Azetylenmoleküle zusammen ein Molekül der Formel C_6H_6, eine Verbindung, die „Benzol“ genannt wird. Sie entsteht in großen Mengen bei der Destillation der Kohle und wird von dem Steinkohlenteer durch Destillation getrennt. Man nimmt an, daß in dem Molekül dieser Verbindung die Kohlenstoffatome einen Ring bilden, und zwar außer anderen Gründen auch deshalb, weil sie nur eine Monochlorverbindung liefert:

$$\begin{array}{ccc} H & H & H \\ C- & C= & C \\ \| & & | \\ C- & C= & C \\ H & H & H \end{array}$$

gibt bei Behandlung mit Chlor, Cl_2,

$$\begin{array}{llll} H & H & Cl & \\ C- & C= & C & \\ \| & & | & . \\ C- & C= & C & \\ H & H & H & \end{array}$$

Da alle Wasserstoffatome relativ zu dem Kohlenstoffatom symmetrisch angeordnet sind, ist nur eine Monochlorverbindung möglich.

Die ersten vier Glieder der Methanreihe sind gasförmig, die Verbindungen mit einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen bis zu elf Atomen sind flüssig, darüber hinaus fest. Das Petroleum, welches in den Lampen brennt, ist ein Gemisch der flüssigen Verbindungen dieser Gruppe, während die festen den Hauptbestandteil der Paraffinkerzen bilden. Sie sind alle in Wasser unlöslich. Die Olefine haben die gleichen physikalischen Eigenschaften. Das Benzol ist flüssig und leicht flüchtig. Jod, Schwefel und Phosphor lösen sich in den flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Die Kohlenwasserstoffe kann man als den Metallen analoge Körper auffassen. Die Analogie zeigt sich besonders in den Darstellungsarten und den Formeln ihrer Derivate.

Kapitel III.

Die Halide der Elemente. — Doppelhalide. — Endothermische Verbindungen. — Hydrolyse. — Oxydation und Reduktion. — Massenwirkung.

Die Halide. — Die Verbindungen des Fluors, Chlors, Broms und Jods werden Halide genannt. Wenn wir die Elemente nach dem periodischen System ordnen und das Chlorid als typisches Beispiel für die Halide wählen, so können wir sie in die auf folgender Seite wiedergegebenen Klassen einteilen.

Außer diesen Verbindungen, welche eine ziemliche Regelmäßigkeit aufweisen, gibt es noch andere, die sich weniger leicht in diese Gruppen einordnen lassen. So ist eine Verbindung KJ_3 bekannt, die nicht beständig ist, und außerdem die relativ beständige CsJ_3. Ferner kennen wir $CuCl_2$, $AuCl_3$ und $HgCl$. In die nächste Gruppe gehört noch $GaCl_2$, $InCl$, $InCl_2$ und $TlCl$. Zur folgenden Gruppe ist $SnCl_2$ und $PbCl_2$ zu rechnen, $PbCl_4$ ist sehr unbeständig. Neben VCl_5 und VCl_3 ist auch VCl_4 und VCl_2 bekannt, und in der nächsten Gruppe $CrCl_3$, $MoCl_3$, $MoCl_5$, WCl_5, UCl_3 und UCl_5. Ferner gibt es noch $MnCl_2$. Diese Verbindungen sind schwer zu gruppieren.

Es gibt auch vielen dieser Chloride in der Formel entsprechende Brom-, Jod- und Fluorverbindungen. Diejenigen, welche von besonderem Interesse sind, werden in folgendem besprochen werden.

Charakteristisch für die Halide der zur Lithiumgruppe gehörenden Metalle ist, daß sie alle in Wasser

										HCl
$LiCl$	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	—	NCl_3	—	—	OCl_2	—	FCl?
$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5	PCl_3	SF_6	SCl_4	SCl_2	—	$ClCl$
KCl	$CaCl_2$	$ScCl_3$	$TiCl_4$	—	$AsCl_3$	—	$SeCl_4$	—	—	—
$RbCl$	$SrCl_2$	YCl_3	$ZrCl_4$	$SbCl_5$	$SbCl_3$	—	$TeCl_4$	$TeCl_2$	JCl_3	JCl
$CsCl$	$BaCl_2$	$LaCl_3$	$CeCl_4$	—	$ErCl_3$	—	—	—	—	—
—	—	$YbCl_3$	—	—	$BiCl_3$	—	—	—	—	—
—	$RaCl_2$	—	$ThCl_4$	—	—	—	—	—	—	—
$CuCl$	$ZnCl_2$	$GaCl_3$	$GeCl_4$	VCl_5	VCl_3	—	—	$CrCl_2$	$MnCl_3$	—
$AgCl$	$CdCl_2$	$InCl_3$	$SnCl_4$	$NbCl_5$	$NbCl_3$	—	$MoCl_4$	$MoCl_2$	—	—
—	$GdCl_2$	—	$TbCl_4$	—	$PrCl_3$	—	—	$NdCl_2$	—	—
—	$HgCl_2$	$TlCl_3$	$PbCl_4$	$TaCl_5$	—	WCl_6	WCl_4	WCl_2	—	—
—	—	—	—	—	—	—	UCl_4	—	—	—
—	$FeCl_3$	$FeCl_2$	—	—	$CoCl_3$	$CoCl_2$	—	—	$NiCl_2$	—
—	$RuCl_3$	$RuCl_2$	—	—	$RhCl_3$	—	$PdCl_4$	—	$PdCl_2$	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$OsCl_4$	$OsCl_3$	$OsCl_2$	$IrCl_4$	—	$IrCl_3$	—	$PtCl_4$	—	$PtCl_2$	—

lösliche, weiße Salze sind, die in Würfeln kristallisieren. In verdünnten Lösungen sind sie alle ionisiert, und sogar konzentrierte Lösungen zeigen noch einen hohen Grad von Ionisation. Sie reagieren als Metallionen und Halogenionen. Mit Silbernitrat z. B., mit welchem gewöhnlich ionisiertes Chlor nachgewiesen wird, reagiert das Chlorid in folgender Weise:

$$Na^{\cdot}Cl' \text{ aq} + Ag^{\cdot}NO_3' \text{ aq} = Na^{\cdot}NO_3' \text{ aq} + AgCl.$$

Es wird unlösliches und daher nicht ionisiertes Chlorsilber niedergeschlagen, während freie Natrium- und NO_3'-Ionen in der Lösung zurückbleiben. Wenn man konzentrierte Lösungen mischt, so reagieren nur die ionisierten Moleküle; sobald diese aber aus der Lösung entfernt sind, werden die ursprünglich nicht ionisierten Natriumchloridmoleküle ionisiert, da ja dann die Lösung in Bezug auf Natriumchlorid verdünnter geworden ist, und diese reagieren in derselben Weise. In Gegenwart eines geeigneten Reagens reagiert das Alkalimetallion in derselben Weise, wie das Chlorion. Diese Salze sind nicht hydrolysiert, d. h. sie reagieren mit Wasser nicht in der Weise, daß sie meßbare Mengen Hydroxyd und Säure geben. Darauf gründet sich auch ihre gewöhnliche Darstellungsmethode. Man erhält die Halide, wenn man die Halogenwasserstoffsäuren zu den in Wasser gelösten Hydroxyden oder Karbonaten fügt:

$$K^{\cdot}OH' \text{ aq} + H^{\cdot}Br' \text{ aq} = K^{\cdot}Br' \text{ aq} + H_2O.$$

Das Wasser ist nicht ionisiert und es hydrolysiert auch nicht das Kaliumbromid. Beim Verdampfen werden daher mit zunehmender Konzentration die Kalium- und Bromionen weniger und weniger, bis schließlich nach Entfernung des Wassers das reine trockene Salz zurückbleibt. Bei einem Karbonat findet die gleiche Reaktion statt. Die Gleichung lautet:

$$Li^{\cdot\cdot}{}_2CO_3'' \text{ aq} + 2\,H^{\cdot}J' \text{ aq} = 2\,Li^{\cdot}J' \text{ aq} + H_2O + CO_2.$$

In verdünnten Lösungen würde sich freie H_2CO_3 bilden. Diese Säure ist aber sehr schwach, d. h. sie ist verhältnismäßig wenig in $2\,H^{\cdot}$ aq $+$ CO_3'' aq ionisiert und wird außerdem leicht in H_2O und CO_2 zersetzt. In dem Maße, wie sie sich bildet, wird sie daher der Reaktionssphäre entzogen, so daß beim Eindampfen, wie bei dem vorigen Beispiel, nur das Lithiumjodid zurückbleibt.

Natrium- und Kaliumchlorid kommen in der Natur vor. Das erstere findet sich im Meerwasser, welches davon 3,8 bis 3,9 % enthält. An vielen Stellen finden sich Salzlager, die unzweifelhaft durch Austrocknen von Binnenmeeren entstanden sind. In Staßfurt finden sich große Lager, die alle Salze des Meerwassers enthalten, nämlich gewöhnliches Salz, ferner die Chloride und Sulfate des Magnesiums, Kaliums und Natriums, sowie Kalziumsulfat. Diese Salze haben sich entsprechend ihrer Löslichkeit in Schichten abgeschieden, indem die weniger löslichen zuerst auskristallisierten. In dem durch Verdampfen von Meerwasser enthaltenen Rückstande sind auch in geringer Menge Bromide und Jodide enthalten.

Lösungen von Haliden der zur Berylliumgruppe gehörigen Metalle können ebenfalls durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Hydroxyde oder Karbonate dieser Metalle erhalten werden. Nehmen wir Bariumchlorid als Beispiel:

$$Ba^{\cdot\cdot}CO_3'' \text{ aq} + 2\,H^{\cdot}Cl' \text{ aq} = Ba^{\cdot\cdot}Cl'_2 \text{ aq} + H_2O + CO_2.$$

Das Bariumkarbonat ist in Wasser fast unlöslich, der gelöste Teil jedoch ist ionisiert. Wenn, wie oben beschrieben, der ionisierte Teil in Reaktion getreten ist, werden neue Mengen gelöst, bis die Umwandlung in Chlorid vollständig ist. Die Hydroxyde reagieren in gleicher Weise:

$$Ca^{\cdot\cdot}(OH)'_2 \text{ aq} + 2\,H^{\cdot}Br' \text{ aq} = Ca^{\cdot\cdot}Br'_2 \text{ aq} + 2\,H_2O.$$

Die Salze dieser Gruppe sind ebenfalls weiß und in Wasser löslich, mit Ausnahme jedoch des Kalziumfluorides,

CaF_2, welches sich in der Natur als Flußspat findet. Es bildet farblose Würfel und ist die wichtigste Fluorverbindung. Man kann es auch durch Fällung darstellen:

$$Ca^{\cdot\cdot}Cl'_2\,\text{aq} + 2\,K^{\cdot}F'\,\text{aq} = CaF_2 + 2\,K^{\cdot}Cl'\,\text{aq}.$$

Das Fluorkalzium ist nicht ionisiert und fällt in unlöslicher Form aus.

Kristallwasser. – Die anderen Halide dieser Gruppe kristallisieren mit Kristallwasser. Die Menge desselben variiert zwischen ein und sieben Molekülen, z. B. $ZnCl_2 \cdot H_2O$ und $BaJ_2 \cdot 7\,H_2O$. Der Umstand, daß Salze dieses sogen. „Kristallwasser" zurückhalten, hat noch keine genügende Erklärung gefunden. Lange Zeit hat man geglaubt, daß dies „molekulare" Verbindungen seien, im Gegensatz zu atomistischen, d. h. daß die Wassermoleküle als Ganzes mit dem Salz verbunden seien, nicht durch die Kraft der Atome. Es ist jedoch wahrscheinlicher, diese Erscheinung mit der Vierwertigkeit des Sauerstoffes zu erklären, obwohl es sogar mit dieser Annahme nicht in allen Fällen möglich ist, eine befriedigende Konstitutionsformel aufzustellen. Man muß in manchen Fällen gleichzeitig annehmen, daß die Halogenatome mehr als einwertig, vielleicht drei- oder sogar fünfwertig geworden sind.

Diese Salze sind in Lösung schwach hydrolysiert. Magnesiumchlorid z. B. ist in Lösung stark ionisiert, reagiert aber auch mit Wasser unter Bildung von Hydroxyd und Chlorwasserstoff:

$$MgCl_2 + 2\,H(OH) = Mg(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Wenn beim Eindampfen die Lösung konzentrierter wird, entweicht Chlorwasserstoff mit einem Teil des Wassers und es bleibt eine Mischung oder vielmehr eine Verbindung des Oxydes und Chlorides zurück. Diese Chloride können daher in reinem Zustande durch Eindampfen ihrer Lösungen nicht erhalten werden. Sie haben jedoch eine andere Eigenschaft, die es möglich macht, sie rein darzustellen, das ist ihre Fähigkeit,

„Doppelsalze“ zu bilden. Bei den Haliden des Bariums, Kalziums und Strontiums tritt diese Eigenschaft nicht so deutlich hervor, als bei den Haliden des Berylliums, Magnesiums, Zinks und Kadmiums, die diese Eigenschaft in hohem Maße zeigen. Wir haben z. B. $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot NH_4Cl$ und noch viele andere derartige Doppelsalze. In Lösungen sind diese Verbindungen zum größten Teil in ihre einfachen Ionen dissoziiert, beim Eindampfen scheiden sie sich aber nichtionisiert in Kristallen ab und werden nicht hydrolysiert. Man kann daher solche Salze trocknen, ohne daß sie zersetzt werden. Wenn z. B. das Ammoniumdoppelsalz genügend erhitzt wird, verflüchtigen sich Ammoniak und Chlorwasserstoff und das wasserfreie Chlorid bleibt zurück:

$$MgCl_2 \cdot NH_4Cl = MgCl_2 + NH_3 + HCl.$$

Der Grund für die Bildung von Doppelsalzen ist vielleicht in einer Änderung der Wertigkeit der Halogene zu suchen, indem diese dreiwertig werden. Für eines dieser Doppelsalze z. B. kann folgende Konstitutionsformel angenommen werden:

$$Zn\begin{cases} Cl = ClK \\ Cl = ClK. \end{cases}$$

Die Monohalide des Kupfers, Silbers und Goldes können ebenfalls zur ersten Gruppe gerechnet werden, allerdings muß man dann die gleichen Verbindungen des Quecksilbers auch dazu zählen. Diese Körper sind alle in Wasser unlöslich und können daher durch Fällung, oder wenn halogenreichere Verbindungen vorhanden sind, durch Erhitzen derselben erhalten werden. So kann man z. B. $CuCl$ und $AuCl$ durch vorsichtiges Erhitzen von $CuCl_2$ und $AuCl_3$ darstellen, beide weiße, in Wasser unlösliche Pulver. Kupferchlorür erhält man leicht, wenn man dem Chlorid die Hälfte seines Chlors in der Weise entzieht, daß man es in

konzentrierter Salzsäure löst und mit metallischem Kupfer erwärmt:

$CuCl_2 \cdot 2\,HCl\,\text{aq} + 2\,HCl\,\text{aq} + Cu = Cu_2Cl_2 \cdot 4\,HCl\,\text{aq}$.

Dieses ist eine braune Verbindung, welche sich mit Wasser in Cu_2Cl_2 und $4\,HCl\,\text{aq}$ zersetzt. Das Kupferchlorür schlägt sich als schneeweißes Pulver nieder. Die Chloride des Silbers und Quecksilbers, $AgCl$ und $HgCl$, werden gefällt, wenn man zu den Lösungen ihrer Nitrate, $AgNO_3$ und $HgNO_3$, ein lösliches Chlorid fügt. Die Bromide und Jodide bilden sich in gleicher Weise, sie sind auch unlöslich. Diese Halide zeigen einige bemerkenswerte Eigenschaften. Zunächst, was ihre Farbe betrifft, sind die Chloride weiß, Kupferbromür grünlichbraun, und die Bromide des Silbers, Goldes und Quecksilbers gelb. Kupferjodür ist bräunlich, während die Jodide der anderen Metalle dunkler gelb gefärbt sind, als die Bromide. Es scheint, daß sowohl das Metall als auch das Halogen in diesen Verbindungen eine färbende Wirkung ausübt. Ferner ist zu erwähnen, daß den Chloriden des Kupfers und Quecksilbers augenscheinlich die Doppelformel Cu_2Cl_2 und Hg_2Cl_2 zuzuschreiben ist, wodurch bewiesen wäre, daß die Metalle nur scheinbar einwertig sind, den Verbindungen vielmehr die Strukturformeln $Cl—Cu—Cu—Cl$ und $Cl—Hg—Hg—Cl$ zukommen. Für diese Annahme spricht auch das Vorhandensein der Chloride $CuCl_2$ und $HgCl_2$. Da andererseits das Chlorsilber $AgCl$ in gasförmigem Zustande nur die einfache Formel zeigt, könnte man auch annehmen, daß das Halogen die beiden Halbmoleküle verbindet, nämlich $CuCl = ClCu$. Silber bildet keine höheren Halide.

Die Fluoride dieser Elemente unterscheiden sich von den anderen Haliden dadurch, daß sie in Wasser löslich sind. Man stellt sie durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die Oxyde der Elemente dar. Diese Verbindungen lassen sich sehr schwer trocknen, da beim Verdampfen

die Reaktion umgekehrt verläuft, indem das Fluorid in Oxyd und Fluorwasserstoffsäure hydrolysiert wird.

Kupfer und Quecksilber treten auch zweiwertig auf, d. h. ihre Ionen können unter gewissen Bedingungen eine doppelte elektrische Ladung aufnehmen. Wodurch dieser Wechsel veranlaßt wird, wissen wir nicht. Man kann eine Änderung der Valenz hervorrufen, indem man eine größere Menge Halogen mit dem Element reagieren läßt, wenn man die Valenz erhöhen will, und indem man der Verbindung Halogen entzieht, wenn die Wertigkeit des Elements erniedrigt werden soll. Die Addition von Halogen an die Monohalide ist eine exothermische Reaktion, die Halogenentziehung eine endothermische. Kupfer- und Quecksilberchlorür verwandeln sich durch Erhitzen im Chlorstrom in Chloride, welche sich durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oder durch naszierenden Wasserstoff wieder in Monohalide überführen lassen. Im letzteren Falle ist es schwer zu verhüten, daß die Reaktion zu weit geht und metallisches Kupfer gebildet wird. Sättigt man eine Lösung von Kupferchlorid, welche Salzsäure enthält, mit schwefliger Säure und verdünnt sie dann mit Wasser, so entsteht ein Niederschlag von Kupferchlorür:

$$2\,CuCl_2\,\text{aq} + H_2SO_3\,\text{aq} + 2\,HCl\,\text{aq} + H_2O = Cu_2Cl_2 \cdot 4\,HCl\,\text{aq} + H_2SO_4\,\text{aq}.$$

Die schweflige Säure entzieht dem Wasser den Sauerstoff, macht dadurch Wasserstoff frei, der im status nascendi auf das Kupferchlorid wirkt, ihm die Hälfte des Chlors entzieht und so zu Kupferchlorür reduziert. In gleicher Weise wirkt Zinnchlorür reduzierend auf Quecksilberchlorid:

$$2\,HgCl_2\,\text{aq} + SnCl_2\,\text{aq} = Hg_2Cl_2 + SnCl_4\,\text{aq}.$$

Die umgekehrte Reaktion kann man hervorrufen, wenn man die halogenarme Verbindung der Wirkung naszierenden Sauerstoffes in Gegenwart des Halogens aussetzt:

$$Cu_2Cl_2 + 2\,HCl\,\text{aq} + O = 2\,CuCl_2\,\text{aq} + H_2O.$$

Für die Oxydation von Kupferhalogenverbindungen kann man molekularen Sauerstoff, O_2, anwenden, für die Bildung höherer Quecksilberhalide jedoch muß man sich einer Substanz bedienen, die leicht Sauerstoff abgibt, z. B. Salpetersäure.

Kupferjodid ist sehr unbeständig und verwandelt sich unter Jodabscheidung leicht in Kupferjodür. Aus einem Gemisch von Kupferchlorid mit Kaliumjodid scheidet sich Kupferjodür aus:

$$2\ Cu^{\cdot\cdot}Cl'_2\ \text{aq} + 4\ K^{\cdot}J'\ \text{aq} = Cu^{\cdot}{}_2J'_2 + 4\ K^{\cdot}Cl'\ \text{aq} + J_2.$$

Die beiden zweiwertigen Kupferionen haben je eine ihrer Ladungen abgegeben, welche dann die zwei negativen Ladungen der Jodionen neutralisiert und dadurch das Jod in nicht ionisiertem Zustande abgeschieden haben. (Da das Kupferjodür unlöslich ist, dürfte es nicht mit den Zeichen der Ionisierung versehen sein, dieselben sind aber beibehalten worden, um die Veränderung der Valenz zum Ausdruck zu bringen.) Quecksilberjodid bildet einen unlöslichen scharlachfarbenen Niederschlag und wird daher am besten durch Ausfällen hergestellt. Es löst sich in einer Lösung von Jodkalium, mit dem es ein Doppelsalz bildet. Davon ist weiter unten die Rede.

Das Goldchlorid enthält dreiwertiges Gold und hat die Formel $AuCl_3$. Durch direkte Einwirkung von Chlor auf Gold bildet es sich nicht, da die Bildungstemperatur höher liegt, als die Zersetzungstemperatur. Es ist jedoch möglich, Gold im Chlorstrom zu verflüchtigen. Einige wenige Moleküle werden bei der höheren Temperatur nicht zersetzt, sie strömen mit dem Chlor durch das Rohr und scheiden, da sich das Chlorid bei niedrigerer Temperatur zersetzt, an den kälteren Stellen Gold ab. Es muß paradox erscheinen, daß das Chlorid bei einer Temperatur stabil ist, die über der Zersetzungstemperatur liegt. Es ist jedoch anzunehmen, daß die günstigsten Temperaturen für eine exothermische und für eine endothermische

Reaktion einander sehr nahe liegen. Da die endothermischen Substanzen bei steigender Temperatur stabiler werden, kann sich das Chlorid verflüchtigen, wird jedoch beim Erkalten unbeständig, zersetzt sich und scheidet Gold ab. Um dieses Salz herzustellen, löst man gewöhnlich Gold in einer Mischung von Salpeter- und Salzsäure. Diese Mischung enthält ionisiertes Chlor, dessen negative Ladung die positive des Goldes neutralisiert; während die entsprechende negative frei und von dem Ion der Salpetersäure NO_3' aufgenommen wird, welches dann vier negative Ladungen trägt und in NO und $2\ O''$ übergeht. Diese letzteren vereinigen sich mit den vier positiven Ladungen des Wasserstoffes und bilden elektrisch neutrales Wasser: $3\,H^{\cdot}Cl' + H^{\cdot}NO_3'\,\mathrm{aq} + Au = 2\,H_2O + Au^{\cdot\cdot\cdot}Cl'_3\,\mathrm{aq} + NO.$

Goldchlorid bildet dunkelrote Kristalle. Es ist in Wasser löslich und bildet beim Mischen mit Alkalichloriden Salze, welche Aurichloride genannt werden. Das Kaliumsalz z. B. hat die Formel $KAuCl_4$, es ist in Wasser löslich, wird aber von diesem nicht wie die „Doppelsalze“ der Art des $MgCl_2 \cdot 2\,KCl$ in einfache Ionen, sondern in die Ionen $K^{\cdot}$ und die komplexe Gruppe $AuCl_4'$ ionisiert. Gleichzeitig sind allerdings in der Lösung eine ganz geringe Zahl von einfachen Ionen, so daß bei der Elektrolyse an der Kathode auch Gold niedergeschlagen wird. Hauptsächlich werden jedoch durch den Strom die $AuCl_4$-Ionen an die Anode transportiert. Die schon oben erwähnte Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid zeigt beinahe dasselbe Verhalten. Sie enthält Ionen von $K^{\cdot}$ und HgJ_3', hier sind jedoch eine größere Menge einfacher Ionen $K^{\cdot}$ und J', wie auch $Hg^{\cdot\cdot}$ und J'_2 vorhanden. Zwischen solchen Salzen, bei welchen die komplexen Ionen fast gar nicht weiter ionisiert sind und solchen, bei denen dieselben nur in sehr geringer Menge in der Lösung vorhanden sind, gibt es Salze, die die dazwischenliegenden Eigenschaften zeigen

Wahrscheinlich enthalten die Lösungen der Doppelsalze, wie z. B. Magnesium-Kaliumchlorid, auch eine geringe Zahl von $MgCl_3$-Ionen.

Diese Halide wurden zuletzt betrachtet, weil sie typisch für die anderen sind. Bei Besprechung der noch übrigbleibenden Halide wollen wir sie als Beispiele anführen.

Wir haben gesehen, daß die Halide in Lösungen entweder ionisiert oder hydrolysiert werden, oder daß auch beide Vorgänge gleichzeitig stattfinden können. Die Ionisation ist meist mehr oder weniger vollständig, während die Hydrolyse durch Verdünnung und hohe Temperatur gefördert wird. Die noch zu erwähnenden Halide zeigen diese beiden Eigenschaften, und je nachdem die eine oder die andere überwiegt, wird auch die Darstellungsweise eine andere sein. In gewissen Fällen jedoch bilden die Halide Verbindungen mit anderen Haliden, gewöhnlich mit denen der Alkalimetalle oder des Wasserstoffes, welche dann weniger leicht hydrolysiert werden und komplexe Ionen bilden. Die Halide des Kohlenstoffes und Stickstoffes gehören zu keiner dieser Klassen, denn sie sind in Wasser unlöslich und werden von ihm nicht angegriffen. Da weder Kohlenstoff noch Stickstoff mit den Halogenen reagiert (ausgenommen, daß Kohlenstoff in Fluor verbrennt), so müssen die Halogenverbindungen indirekt, durch Einwirkung von Halogen auf irgend eine ihrer Verbindungen dargestellt werden. Für die ersteren wählt man Methan oder Schwefelkohlenstoff, für die letzteren Ammoniak. Wenn man einen mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigten Chlorstrom durch ein rotglühendes Rohr leitet, so bildet sich sowohl das Chlorid des Kohlenstoffes, als auch das des Schwefels:

$$CS_2 + 3\ Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Der Chlorschwefel zersetzt sich mit Wasser, während der Chlorkohlenstoff abdestilliert werden kann. Er

ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 76,7 ° siedet. Sein Geruch ähnelt dem des ihm verwandten Chloroforms $CHCl_3$; der Körper besitzt auch anästesierende Eigenschaften. Für die Herstellung von Chlorstickstoff wird ein Gefäß mit Chlor mit der Öffnung nach unten über eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Wasser gebracht. Es scheiden sich ölige Tropfen ab, die sich auf den Boden des Gefäßes setzen:

$$NH_3 \text{ aq} + 3\ Cl_2 = NCl_3 + 3\ HCl \text{ aq}.$$

Der Chlorwasserstoff vereinigt sich mit dem Ammoniak unter Bildung von Chlorammon.

Endothermische Verbindungen. — Chlorstickstoff ist ein außerordentlich explosiver Körper, seine Bildung geht unter großer Wärmeabsorption vor sich, jedoch kühlen sich dadurch die zu seiner Bildung verwendeten Reagenzien nicht ab, da die Bildung des Chlorammons eine in hohem Maße exotherme Reaktion ist und die dadurch erzeugte Wärmemenge größer ist, als die durch die äquivalente Menge Chlorstickstoff verbrauchte Wärme, mithin geht diese Darstellung des Chlorstickstoffes unter Wärmeentwicklung vor sich. Endothermische Verbindungen werden gewöhnlich in dieser Weise gebildet, nämlich mit Hilfe einer gleichzeitig stattfindenden, Wärme entwickelnden Reaktion. Der geringste Stoß verursacht die Zersetzung solcher endothermischer Verbindungen. Wenn ein einziges Molekül zersetzt wird, entwickelt es Wärme und bringt dadurch die benachbarten Moleküle zur Zersetzung. Da diese alle dicht beieinander liegen und die Zersetzungsprodukte Stickstoff und Chlor, welche im Augenblick der Zersetzung sehr stark erhitzt werden, gasförmig sind, so ist die Zersetzung von einer plötzlichen, gewaltigen Ausdehnung der Gase begleitet. Jodstickstoff entsteht, wenn man eine Jodlösung zu einer Lösung von Ammoniak in Wasser fügt. Es ist ein schwarzer Körper, hat die Formel $NJ_3 \cdot NH_3$ und ist auch explosiv.

Die Fluoride des Bors und Siliziums werden durch Einwirkung einer konzentrierten Lösung von Fluorwasserstoffsäure auf die Oxyde dieser beiden Elemente hergestellt. Es ist jedoch nötig, daß ein wasserentziehendes Mittel, z. B. konzentrierte Schwefelsäure, hinzugefügt wird. Beide Fluoride sind gasförmig. Ihre Bildung geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$B_2O_3 + 6\,HF = 2\,BF_3 + 3\,H_2O,$$
$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Wird kein wasserentziehendes Mittel angewandt, so erfolgt eine Bindung des entstandenen Fluorids mit Fluorwasserstoffsäure unter Bildung von HBF_4 oder H_2SiF_6, der Borfluorwasserstoffsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure:

$$4\,BF_3 + 3\,H_2O = 3\,HBF_4 + H_3BO_3,$$
$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_2SiO_3.$$

Diese Verbindungen sind in $H^{\cdot}$-Ionen und die komplexen Ionen BF_4' und SiF_6'' ionisiert. Es sind auch viele Salze dieser Säuren bekannt, welche in ihrem Verhalten dem Kalium-Goldchlorid gleichen.

Die anderen Halide des Bors und Siliziums ebenso wie die des Phosphors, Schwefels, Selens, Tellurs und Jods reagieren sofort mit Wasser und bilden Halogenwasserstoff und eine Säure, nach folgenden Gleichungen:

$$BCl_3 + 3\,H_2O\,\text{aq} = B(OH)_3\,\text{aq} + 3\,HCl\,\text{aq},$$
$$SiCl_4 + 3\,H_2O\,\text{aq} = O{=}Si(OH)_2 + 4\,HCl\,\text{aq},$$
$$PCl_3 + 3\,H_2O\,\text{aq} = P(OH)_3\,\text{aq} + 3\,HCl\,\text{aq},$$
$$PCl_5 + 4\,H_2O\,\text{aq} = O{=}P(OH)_3\,\text{aq} + 5\,HCl\,\text{aq},$$
$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O\,\text{aq} = O{=}S(OH)_2\,\text{aq} + 4\,HCl\,\text{aq} + 3\,S,$$
$$2\,TeCl_2 + 3\,H_2O\,\text{aq} = O{=}Te(OH)_2\,\text{aq} + 4\,HCl\,\text{aq} + Te,$$
$$SCl_4 + 3\,H_2O\,\text{aq} = O{=}S(OH)_2\,\text{aq} + 4\,HCl\,\text{aq},$$
$$5\,JCl_3 + 9\,H_2O\,\text{aq} = 3\,HJO_3\,\text{aq} + 15\,HCl\,\text{aq} + J_2.$$

Man sieht daraus, daß immer da, wo ein dem Halide entsprechendes Hydroxyd existenzfähig ist, dieses auch gebildet wird, sonst wird der Überschuß des Elementes

in freiem Zustande abgeschieden. Aus diesem Grunde kann keines dieser Halide durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure auf das Hydroxyd dargestellt werden. Dies geschieht entweder durch direkte Einwirkung des Halogens auf das Element, oder, was dasselbe ist, durch Einwirkung des Halogens auf eine hoch erhitzte Mischung des Oxydes dieses Elementes mit Kohle. Die Chloride des Bors, Siliziums und Phosphors sind flüssig und leicht flüchtig. An der Luft rauchen sie, weil sie durch den darin enthaltenen Wasserdampf zersetzt werden. S_2Cl_2 ist eine gelbe Flüssigkeit; sättigt man sie bei niedriger Temperatur mit Chlor, so bildet sich nacheinander SCl_2 und SCl_4. Bei Erhöhung der Temperatur werden diese jedoch wieder in das niedrigere Chlorid umgewandelt. JCl ist ein schwarzer Körper, der bei niedriger Temperatur bei einem Überschuß von Chlor in JCl_3 übergeht. Dies ist eine gelbe Substanz, welche leicht in JCl und Cl_2 dissoziiert. PCl_5 ist ein hellgelber Körper, der sich bei hoher Temperatur in vollkommen trockener Atmosphäre ohne Zersetzung verflüchtigen läßt, bei den geringsten Spuren von Feuchtigkeit jedoch in PCl_3 und Cl_2 zerfällt.

Valenz der Elemente. — Wir können ein schrittweises Anwachsen der Valenz bemerken, wenn wir die Elemente in der periodischen Tabelle, von links beginnend, betrachten. Lithium ist ebenso wie die verwandten Elemente einwertig. Die Elemente der Berylliumgruppe sind zweiwertig, Bor dreiwertig, Kohlenstoff vierwertig. Phosphor tritt fünf- und dreiwertig auf, Schwefel scheinbar einwertig, zwei- und vierwertig, und Moissan hat gezeigt, daß Schwefel in Fluor verbrennt und ein sehr stabiles Hexafluorid, SF_6, bildet. Prideaux hat die ähnlichen Verbindungen SeF_4 und TeF_4 dargestellt. Vom Jod ist ein Mono- und ein Trichlorid und auch ein Pentafluorid bekannt.

Kehren wir nun wieder zur Borgruppe zurück. Will man ein wasserfreies Chlorid herstellen, so muß man

entweder das Element oder dessen mit Kohle gemischtes Oxyd im Chlorstrom erhitzen oder, Bor ausgenommen, ein Doppelsalz des Chlorides mit Ammoniumchlorid herstellen und das letztere dann nach Abdampfen des Wassers verflüchtigen. Die wässerigen Lösungen der Chloride bildet man durch Auflösen der Oxyde oder Hydroxyde in Salzsäure. Thallium bildet in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Monohalide und ähnelt darin der Kupfergruppe.

Fast dasselbe gilt von den Elementen der Kohlenstoffgruppe. Lösungen ihrer Chloride, ausgenommen die des Kohlenstoffes und Siliziums, erhält man durch Einwirkung von Salzsäure auf das Element oder dessen Hydroxyd, sie lassen sich jedoch nicht trocknen, ohne daß das Wasser mit in Reaktion tritt. Aus dem Titanchlorid z. B. lassen sich durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser die Verbindungen $Cl\,Ti(OH)_3$, $Cl_2\,Ti(OH)_2$, $Cl_3\,Ti(OH)$ erhalten; alle diese Körper sind Zwischenprodukte zwischen dem Tetrachlorid und dem Tetrahydroxyd. Solche Verbindungen nennt man „basische Chloride“. Wasserfreies Zinnchlorid ist eine rauchende Flüssigkeit, welche man durch Destillation einer Mischung des Metalles mit Quecksilberchlorid oder durch Erhitzen des Metalles im Chlorstrom erhält. Bleitetrachlorid ist eine sehr unbeständige, flüssige Verbindung, die aus dem durch Behandlung von Mennige mit konzentrierter Essigsäure dargestellten Tetrazetat, $Pb(C_2H_3O_2)_4$, erhalten wird. Man erhält das Ammoniumdoppelsalz des Tetrachlorids, wenn man das Tetrazetat mit einer Mischung von Chlorammonium und konzentrierter Salzsäure behandelt. Dieses Salz $(NH_4)_2\,Pb\,Cl_6$ wird dann durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt, worauf sich das Tetrachlorid als schwere Flüssigkeit abscheidet. Beim Erwärmen zersetzt es sich sofort in $Pb\,Cl_2 + Cl_2$; daher reagiert auch $Pb\,O_2$ beim Erwärmen mit Salzsäure in folgender Weise:

$$Pb\,O_2 + 4\,H\,Cl\,\text{aq} = Pb\,Cl_2 + \text{aq} + Cl_2.$$

Zinn und Blei gleichen den Elementen der Zinkgruppe, indem sie auch Dichloride bilden. Löst man Zinn in Salzsäure, so bildet sich das Dichlorid. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf eine Lösung des Tetrachlorids entsteht das niedrigere Chlorid. Diese Reaktion läßt sich in folgender Weise formulieren:

$$Sn''''Cl'_4\,\text{aq} + 2\,H^{\cdot} = Sn''Cl'_2\,\text{aq} + 2\,H^{\cdot}Cl'\,\text{aq}.$$

Zinnchlorür ist ein weißes, leicht lösliches Salz, das mit Kristallwasser kristallisiert. Bleichlorid dagegen ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, es bildet sich, wenn man ein lösliches Bleisalz, z. B. das Nitrat, zu einer Chloridlösung fügt:

$$Pb(NO_3)_2\,\text{aq} + 2\,NaCl\,\text{aq} = PbCl_2 + 2\,NaNO_3\,\text{aq}.$$

Das Bromid und Jodid, welche auch in Wasser sehr wenig löslich sind, werden in gleicher Weise hergestellt.

Bei Arsen und den übrigen Gliedern dieser Gruppe können wir dasselbe Verhalten erkennen. Die wasserfreien Chloride werden durch Einwirkung von Chlor auf das Element oder wenn dieses nicht vorhanden, auf eine Mischung des Oxydes mit Kohle bei Rotglut hergestellt.

Die wässerigen Lösungen erhält man durch Auflösen des Oxydes oder Hydroxydes in Salzsäure. Von diesen Elementen sind auch basische Chloride bekannt, nämlich $ClAsO$, $ClSbO$ und $ClBiO$, welche aus den Trichloriden, und $OPCl_3$ und $OSbCl_3$, die aus den Pentachloriden durch Reaktion mit wenig Wasser entstehen.

Massenwirkung. Die Wirkung der Masse, d. h. der in der Volumeinheit enthaltenen Menge einer Verbindung, wird am besten durch die Einwirkung von Wasser auf Antimonchlorür veranschaulicht. Fügt man zu einer Lösung dieses Salzes in Salzsäure Wasser, so scheidet sich ein Niederschlag ab:

$$SbCl_3\,n\,HCl\,\text{aq} + H_2O = OSbCl + (n+2)\,HCl\,\text{aq}.$$

Infolge der Vermehrung der Wassermoleküle scheidet sich das basische Chlorid aus. Gibt man dann wieder

Salzsäure hinzu, so daß dessen aktive Masse wächst, so verläuft die Reaktion umgekehrt, der Niederschlag löst sich auf:

$$O\,Sb\,Cl + (n + 2)\,H\,Cl\,\text{aq} = Sb\,Cl_3\,\text{aq}\,n\,H\,Cl + H_2O.$$

Übersteigt die Wasserkonzentration eine gewisse Grenze, so ist $Sb\,O\,Cl$ beständig und ebenso oberhalb einer bestimmten Salzsäurekonzentration $Sb\,Cl_3$.

Die höheren Halide des Molybdäns, Wolframs, und Urans, die durch Einwirkung des Halogens auf das Element hergestellt werden, geben beim Erhitzen niedrigere Halide. Diese sind flüssige, gefärbte Substanzen, die in Wasser löslich sind. Die halogenreicheren Verbindungen werden durch Wasser zersetzt.

Die Elemente Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel zeigen, obwohl sie nicht zu derselben Reihe gehören, doch eine Ähnlichkeit in den Eigenschaften. Die Dihalide dieser Elemente sind alle in trockenem Zustande bekannt. Man kann sie am leichtesten wasserfrei darstellen, wenn man das Metall in einem Strome des betreffenden Halogenwasserstoffes erwärmt. In Lösung oder mit Wasser kristallisiert erhält man sie, wenn man das Oxyd oder Karbonat in der Halogenwasserstoffsäure löst und dann das Wasser verdampft, bis Kristallisation eintritt:

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2O,$$

$$Mn\,CO_3 + 2\,HBr\,\text{aq} = Mn\,Br_2\,\text{aq} + H_2O + CO_2.$$

Die Trihalide werden am besten, wenn man sie wasserfrei erhalten will, durch Erhitzung der Elemente im Halogenstrom dargestellt. Gelöst erhält man sie durch Auflösen des Oxydes oder Hydroxydes in der Halogenwasserstoffsäure. Die Trihalide des Mangans und Kobalts sind sehr unbeständig. Behandelt man die entsprechenden Oxyde mit einer Halogenwasserstoffsäure, so entweicht ein Teil des Halogens:

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl\,\text{aq} = 2\,FeCl_3\,\text{aq} + 3\,H_2O,$$

$$Mn_2O_3 + 6\,HCl\,\text{aq} = 2\,Mn\,Cl_3\,\text{aq} + 3\,H_2O.$$

$Mn\,Cl_3$ aq zersetzt sich allmählich, besonders, wenn die Temperatur erhöht wird:

$$2\,Mn\,Cl_3\ \text{aq} = 2\,Mn\,Cl_2\ \text{aq} + Cl_2.$$

Verwendet man $Mn\,O_2$, so entweicht sofort Chlor:

$$2\,Mn\,O_2 + 8\,H\,Cl\ \text{aq} = 2\,Mn\,Cl_3\ \text{aq} + 4\,H_2\,O + Cl_2.$$

$Mn\,Cl_3$ zersetzt sich dann bei längerem Stehen oder durch Temperaturerhöhung noch weiter. Gibt man zu $Co_2\,O_3$ Salzsäure, so macht sich vorübergehend eine braune Färbung bemerkbar, die auf die Bildung von $Co\,Cl_3$ aq schließen läßt, daß sich jedoch sofort in $Co\,Cl_2$ und freies Chlor zersetzt.

Oxydation und Reduktion. — Wie schon erwähnt, nennt man den Vorgang, durch welchen die Valenz eines Elementes erhöht wird, „Oxydation", die Erniedrigung der Valenz „Reduktion". Die Neigung der Chromohalogenverbindungen in Chromiverbindungen überzugehen, ist so groß, daß es nicht möglich ist, sie in Berührung mit der Luft zu bringen, ohne daß diese Oxydation eintritt. Aus diesem Grunde ist auch die Reduktion der Chromi- zu Chromoverbindungen schwer auszuführen. Die entsprechenden Eisenverbindungen sind nahezu gleich stabil, deshalb spielt auch die Oxydation und Reduktion bei ihrer Bildung eine große Rolle. Naszierender Wasserstoff reduziert Ferri- zu Ferrohaliden:

$$Fe\,Cl_3\ \text{aq} + H = Fe\,Cl_2\ \text{aq} + H\,Cl\ \text{aq}.$$

Ebenso wird ein Ferrohalid in Gegenwart einer Halogenwasserstoffsäure durch freien oder naszierenden Sauerstoff zur Ferriverbindung oxydiert:

$$2\,Fe\,Cl_2\ \text{aq} + 2\,H\,Cl\ \text{aq} + O = 2\,Fe\,Cl_3\ \text{aq} + H_2\,O.$$

Halogen selbst hat auch die gleiche Wirkung:

$$2\,Fe\,Cl_2\ \text{aq} + Cl_2 = 2\,Fe\,Cl_3\ \text{aq}.$$

Diese Lösungen werden beim Eindampfen teilweise hydrolysiert. Ferrichlorid z. B. bildet Verbindungen basischen Charakters, z. B. $(OH)\,Fe\,Cl_2$, $(OH)_2\,Fe\,Cl$,

welche teils Hydroxyde, teils Chloride sind. Dasselbe gilt für die Halide aller dieser Metalle.

Farbe der Ionen. — Die drei- und zweiwertigen Ionen dieser schon erwähnten Metalle unterscheiden sich in ihrer Farbe merklich voneinander. Die Chromoionen sind blau, die Chromiionen grün. Basische Ferriionen sind orangegelb, Ferroionen hellgrün. Die Manganiionen sind braun, Manganoionen blaßrot, die Kobaltoionen rot, die Nickeloxydulionen grasgrün. Eine Änderung der Ladung dieser Metallionen ist deshalb von einem auffallenden Farbwechsel begleitet.

Die Halide der zur Palladium- und Platingruppe gehörigen Metalle gleichen im Charakter denen des Goldes, welche schon beschrieben wurden. Die Dihalide der Palladiumgruppe sind alle löslich, mit Ausnahme von PdJ_2, das durch Fällung mit Jodkalium hergestellt wird. Durch Salpetersalzsäure erhält man das höhere Chlorid, das beim Eindampfen beständig ist. Diese Halide bilden mit den Chloriden der Alkalien Doppelsalze, z. B. $RuCl_3 \cdot 2\,KCl$, $RhCl_3 \cdot 2\,KCl$ und $PdCl_4 \cdot 2\,KCl$, das letztere ist wahrscheinlich in $K^{\cdot}\,K^{\cdot}$ und $PdCl_6''$ ionisiert usw. Chlor wirkt auch direkt auf die bis zur Rotglut erhitzten Metalle der Platingruppe ein und bildet eine Mischung von Chloriden. Beim Erhitzen geben diese Chlor ab und gehen in die niedrigeren Chloride über. Lösungen der Halide können auch durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf die entsprechenden Oxyde erhalten werden. Beim Erhitzen auf hohe Temperatur werden alle diese Halide in Metall und Halogen zersetzt. Die Verbindungen $K_2\,PtCl_6$ und $(NH_4)_2\,PtCl_6$ müssen besonders erwähnt werden. Diese Salze sind orangegelb und fast unlöslich in Wasser. Man verwendet sie zum Nachweis von Kalium und Ammonium, sowie auch zur quantitativen Bestimmung dieser Ionen. Die Bildung dieser Salze ist wahrscheinlich dem Umstande zuzu-

schreiben, daß Chlor auch manchmal dreiwertig auftreten kann. Man nimmt daher folgende Strukturformeln an:

$$\left.\begin{matrix} KCl = Cl \\ KCl = Cl \end{matrix}\right\rangle Pt \left\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} NH_4Cl = Cl \\ NH_4Cl = Cl \end{matrix}\right\rangle Pt \left\langle \begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix}\right.$$

Man kennt auch Halide gewisser komplexer Gruppen. Enthalten diese Sauerstoff oder Hydroxyl (OH), so werden sie allgemein basische Salze genannt. Diese werden später betrachtet werden. Die anderen Halide kann man in zwei Gruppen einteilen: In solche, welche den Ammoniumhaliden gleichen, und solche, die sich von den Kohlenwasserstoffen ableiten.

Ammonium- und Phosphoniumhalide. Diese Halide werden durch direkte Addition des Halogenwasserstoffes an Ammoniak oder Phosphorwasserstoff dargestellt. Sie gleichen in Farbe, Kristallform (Würfel) und Reaktionen genau den Haliden der zur Lithiumgruppe gehörigen Metalle. Mischt man z. B. eine Lösung von Ammoniak mit Salzsäure, so tritt die Vereinigung nach folgender Gleichung ein:

$$NH_3 \text{ aq} + HCl \text{ aq} = NH_4Cl \text{ aq}.$$

Wird diese Lösung bis zur Trockne eingedampft, so bleibt wasserfreies Chlorammon zurück. Aus der Leitfähigkeit einer Ammoniaklösung schließt man, daß darin eine bestimmte Menge NH_4OH in ionisiertem Zustande enthalten ist. Man kann deshalb obige Gleichung auch folgendermaßen schreiben:

$$\dot{NH_4} \; \dot{OH'} \text{ aq} + \dot{H} \; \dot{Cl'} \text{ aq} = \dot{NH_4} \; \dot{Cl'} + H_2O.$$

Da durch die Bildung des praktisch nicht ionisierten Wassers das Hydroxylion aus der Lösung entfernt wird, bildet sich mehr und mehr Hydroxyd, um das Gleichgewicht zwischen NH_3 aq und NH_4OH aq aufrecht zu erhalten, bis schließlich die gesamte Ammoniakmenge in Chorammonium übergeführt ist. Diese Umsetzung geht

außerordentlich schnell vor sich. Wie schon erwähnt wurde, findet eine Vereinigung von vollkommen trockenem Ammoniak und ebensolchem Chlorwasserstoff nicht statt. Es dürfte deshalb nicht unwahrscheinlich sein, daß eine Ionisation entweder in gasförmigem Zustande, oder noch wahrscheinlicher an der Oberfläche des Gefäßes in der daselbst niedergeschlagenen Feuchtigkeitsschicht, welche an der Oberfläche aller Körper sich findet, vor sich geht. Hat die Reaktion einmal begonnen, so schreitet sie kontinuierlich fort, bis sie beendet ist. Gewöhnliches „trockenes" Ammoniakgas gibt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff sofort eine dicke Wolke. Vollkommen trockenes Chlorammonium hat eine Dampfdichte von 26,25, entsprechend dem Molekulargewicht

$$(N = 14 + H_4 = 4 + Cl = 35{,}5) = 53{,}5,$$

wohingegen er in feuchtem Zustande die halbe Dichte zeigt, was auf eine Mischung von $NH_4 = 17$ und $HCl = 36{,}5$ schließen läßt. Die Dichten dieser beiden Verbindungen sind 8,5 und 18,25, eine Mischung derselben in gleichem Verhältnis hat eine Dichte, die in der Mitte zwischen den beiden genannten Dichten liegt, nämlich 13,125. Es muß eine Ionisation in $NH_4^{\cdot}$ und Cl' erfolgt sein, bevor eine Dissoziation in NH_3 und HCl möglich ist. Der elektrisch neutrale Körper NH_4Cl kann unverändert verflüchtigt werden. Die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und Cl' lassen sich jedoch als solche nicht verflüchtigen, sie vereinigen daher in diesem Falle ihre entgegengesetzten Ladungen und bilden zwei elektrisch neutrale Verbindungen HCl und NH_3.

Phosphorwasserstoff, PH_3, vereinigt sich auch mit Chlorwasserstoff, aber bei gewöhnlicher Temperatur nur unter hohem Druck. Phosphoniumjodid jedoch bildet sich bei Atmosphärendruck durch Vereinigung von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff. Es bildet weiße Kristalle, Würfel, die ebenso wie Ammoniumchlorid beim

Erhitzen dissoziieren. Die Hydride des Arsens und Antimons bilden keine derartigen Verbindungen.

Man muß annehmen, daß bei Bildung dieser Verbindungen eine Änderung der Valenz des Stickstoffes oder Phosphors stattfindet, sie gehen von dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über, $N{\equiv}H_3$ wird $H_4{\equiv}N{-}Cl$. Destilliert man diese Verbindung mit Natriumhydroxyd oder gelöschtem Kalk, so bildet sich Wasser, und das Element wird wieder dreiwertig:

$NH_4^{\cdot}\,Cl'$ aq $+$ $Na^{\cdot}\,OH'$ aq $=$ $NH_4^{\cdot}\,OH'$ aq $+$ $Na^{\cdot}\,Cl'$ aq

und

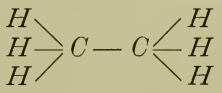
$$NH_4^{\cdot}\,OH' \text{ aq} = NH_3 + H_2\,O \text{ aq},$$

welche beide elektrisch neutral sind.

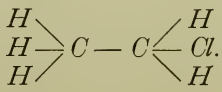
Kohlenstoff zeigt nicht diese Neigung, seine Valenz zu ändern. Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind „gesättigt“, d. h. sie haben keine Neigung, ein anderes Element aufzunehmen. Das Halogen muß daher Wasserstoff verdrängen. Dies kann entweder direkt geschehen durch Einwirkung des Halogens auf den Kohlenwasserstoff, z. B. $CH_4 + Cl_2 = CH_3\,Cl + H\,Cl$, oder indirekt durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure auf das Hydroxyd:

$$CH_3\,OH + H\,Cl = CH_3\,Cl + H_2\,O.$$

Diese Hydroxyde nennt man Alkohole. Der vom Äthan, $C_2\,H_6$, abgeleitete, ist der gewöhnliche absolute Alkohol des Handels, seine Formel ist $C_2\,H_5\,OH$ und das entsprechende Chlorid, das Äthylchlorid, $C_2\,H_5\,Cl$. Die Strukturformel des Äthans ist



und die des Äthylchlorids



Zwischen der Bildung des Äthylchlorids indessen und der des Chlornatriums besteht ein Unterschied. Während das letztere in wässerigen Lösungen ionisiert ist, ist Äthylchlorid unlöslich und daher nicht ionisiert. Die Reaktion ist daher eine sehr langsame. Der Alkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt, einige Stunden stehen gelassen und dann destilliert. Hierbei geht Äthylchlorid über, welches ein sehr flüchtiges Gas ist, das sich bei etwa 12 ° zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit verdichtet. Wahrscheinlich ist der Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung ionisiert und möglicherweise in geringem Maße auch der Alkohol. Durch Vereinigung der Wasserstoff- und Hydroxylionen bildet sich Wasser und nicht ionisiertes Äthylchlorid destilliert über:

$$C_2 H_5' \; OH' + H' \; Cl' \text{ alc.} = H_2 O + C_2 H_5 \; Cl.$$

Es muß zugegeben werden, daß diese Annahme etwas spekulativ und nur auf die Analogie mit Reaktionen bekannterer Art basiert ist.

Die Bildung einiger Halogenverbindungen der Olefine, wie auch der Kohlenwasserstoffe der Azetylen und Benzolreihe wurde schon auf Seite 61 besprochen.

Kapitel IV.

Hydroxyde und Säuren. — „Unlösliche Substanzen." — Indikatoren. — Herstellung basischer Oxyde. — Eigenschaften der basischen Oxyde und Hydroxyde. — Sulfide. — Das „Löslichkeitsprodukt". — Basische Oxyde und Hydroxyde komplexer Gruppen: Alkohole, Aldehyde, Äther. — Sulfine, Amine und Phosphine.

Oxyde und Hydroxyde, Sulfide und Hydrosulfide, Selenide und Telluride. — Da Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur zweiwertig sind, sind die Verbindungen dieser Elemente zahlreicher als die der Halogene. Während es nur wenig Halogendoppelverbindungen des Wasserstoffes mit anderen Elementen gibt, die sich auf Körper wie H_2SiF_6, HBF_4, H_2PtCl_6 und wenige andere beschränken, sind die der Oxyde sehr zahlreich. Sie bilden zwei wichtige Klassen, die „Hydroxyde" und die „Säuren".

Hydroxyde und Säuren. — Die zu beiden Klassen gehörigen Körper können als Verbindungen der Hydroxylgruppe, d. h. Wasser minus ein Atom Wasserstoff, — OH, mit Elementen angesehen werden, sie sind aber durchaus voneinander verschieden, indem die wirklichen Hydroxyde in Element und Hydroxyl, $Na^{\cdot}\,OH'$ aq, $Ca^{\cdot\cdot}(OH)'_2$ aq, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}(OH)'_3$, die Säuren dagegen in Wasserstoff und ein negativ geladenes Radikal, $H^{\cdot}\,O\,Cl'$ aq, $H^{\cdot}\,NO_3'$ aq, $H^{\cdot}(HSO_4)'$ aq, $H^{\cdot}{}_2SO_4''$ aq usw. ionisiert sind. Es gibt jedoch auch gewisse Hydroxyde, die sowohl in der einen, wie auch in der anderen Weise ionisiert sein können, man nennt sie dann je nach den Umständen „basisch" oder „sauer". So ist z. B. das Aluminiumhydroxyd, $Al^{\cdot\cdot\cdot}(OH)'_3$, basisch, mit Salzsäure reagiert es in folgender Weise:

$$Al^{\cdot\cdot\cdot}(OH)'_3\,\text{aq} + 3\,H^{\cdot}\,Cl'\,\text{aq} = Al^{\cdot\cdot\cdot}\,Cl'_3\,\text{aq} + 3\,H_2\,O.$$

Vereinigt man es dagegen mit Ätznatron, so bildet sich Natriumaluminat, $NaAlO_2$ aq, ein Derivat der Säure $HAlO_2$ aq, welche aus $Al(OH)_3$ durch Wasserverlust entsteht: $Al(OH)_3 = O=AlOH + H_2O$.

Im letzteren Falle sind die Ionen $H^{\cdot}$ und AlO_2', die Reaktion zwischen $HAlO_2$ und $NaOH$ ist dann folgende: $H^{\cdot} AlO_2'$ aq $+ Na^{\cdot} OH'$ aq $= Na^{\cdot} AlO_2'$ aq $+ H_2O$.

Im allgemeinen kann man sich die Säuren aus den Hydroxyden in der Weise entstanden denken, daß ihnen ein Teil ihres Wasserstoffes als Wasser entzogen wurde. Die Säuren sind wie $O=AlOH$ zum Teil Oxyde zum Teil Hydroxyde.

„Unlösliche Substanzen." — Die Hydroxyde, allgemein gesprochen, sind mit einigen Ausnahmen in Wasser unlöslich. Die Bezeichnung „löslich" ist ein relativer Begriff, wahrscheinlich sind sehr wenig Substanzen, wenn es überhaupt eine gibt, absolut unlöslich. Chlorsilber wird z. B. gewöhnlich als völlig unlöslich in Wasser angesehen. Schüttelt man jedoch dasselbe mit reinem Wasser, so wächst die Leitfähigkeit, woraus zu folgern ist, daß ein Teil des Chlorides in Lösung gegangen ist. Zum Beispiel löst sich das als unlöslich geltende $BaSO_4$ bis zu 2,3 mg pro Liter; $AgCl$ bis 1,6 mg; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ bis 5,6 mg usw. Die Löslichkeit der Hydroxyde ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden; doch darf man vermuten, daß sie nicht geringer ist. In einer der oben angeführten Gleichungen wurde hinter $Al(OH)_3$ das Zeichen „aq" gesetzt, um dadurch anzudeuten, daß das Hydroxyd gelöst und in der Lösung ionisiert ist. Diese Schreibart ist auch völlig korrekt für die Menge, welche gelöst ist, die jedoch nur einen sehr kleinen Teil des Ganzen ausmacht. Die Menge aber, welche gelöst ist, ist auch ionisiert und tritt mit in Reaktion. Ist sie, wie aus der Gleichung hervorgeht, unter Bildung von praktisch nicht ionisierten Wassermolekülen beseitigt, so tritt an ihre Stelle eine neue Menge,

da sich das Gleichgewicht zwischen gelöstem und ungelöstem Hydroxyd von selbst wieder einstellt. Wir wissen, daß sich, wenn wir auf den Boden eines Gefäßes mit Wasser eine nicht zu geringe Menge Salz legen, nicht alles auf einmal löst, sondern es wird sich in dem Maße, wie der gelöste Teil in die oberen Schichten des Wassers diffundiert, an seiner Stelle eine neue Salzmenge lösen, bis die ganze Lösung mit Salz gesättigt ist. In gleicher Weise werden bei Behandlung des $Al(OH)_3$ mit Säuren, ebenso wie das Aluminium in ionisiertem Zustande, auch seine Hydroxylgruppen unter Bildung von Wasser entfernt und dadurch ermöglicht, daß eine neue Menge Hydroxyd in Lösung geht; dies schreitet fort, bis die gesamte Menge reagiert hat.

Die Hydroxyde der Elemente können in derselben Weise eingeteilt werden wie die Halide. Die Analogie der Formeln kann man erkennen, wenn man die Tabellen auf Seite 90, 91 mit denen auf Seite 65 vergleicht.

Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt.

$[Cl(OH)_7]$	$[Cl(OH)_5]$	$[Cl(OH)_3]$	$Cl(OH)$
$[O\,Cl(OH)_5]$	$[O\,Cl(OH)_3]$	$O\,Cl(OH)$	$Cl_2\,O.$
$[O_2\,Cl(OH)_3]$	$O_2\,Cl(OH)$	$[Cl_2\,O_3]$	
$O_3\,Cl(OH)$	$[Cl_2\,O_5]$		
$[Cl_2\,O_7]$			

Die den in Klammern eingeschlossenen Formeln entsprechenden Substanzen sind nicht bekannt. Das ganze Schema wurde nur in der Absicht angeführt, um den stufenweisen Wasserverlust eines idealen Heptoxydes zu veranschaulichen.

Es sind ferner auch die Verbindungen $J(OH)_6(ONa)$, $OJ(OH)_5$, $O_2\,J(OAg)_3$ und $O_3\,J(OAg)$ bekannt. die den theoretischen Perhalogensäuren entsprechen. Die dazu gehörigen Halogensäuren sind die Bromsäure $O_2\,Br(OH)$ und die Jodsäuren $J(OH)_5$ und $O_2\,J(OH)$.

Ferner kennt man das Natriumhypobromit und -hypojodit $Br(ONa)$ und $J(ONa)$.

$LiOH$	$Be(OH)_2$	$B(OH)_3$	—	—	—	—	—
Li_2O	BeO	$OB(OH)$	$OC(OH)_2$	—	$ON(OH)$	—	—
—	—	B_2O_3	CO_2	$O_2N(OH)$	N_2O_3	—	OO_2
—	—	—	—	N_2O_5	—	—	—
$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	—	$P(OH)_3$	—	—
Na_2O	MgO	$OAl(OH)$	$OSi(OH)_2$	$OP(OH)_3$	—	—	$OS(OH)_2$
—	—	Al_2O_3	SiO_2	$O_2P(OH)$	P_2O_3	$O_2S(OH)_2$	SO_2
—	—	—	—	P_2O_5	—	SO_3	—

KOH	$Ca(OH)_2$	$Sc(OH)_3$	—	—	$As(OH)_3$	—	—
K_2O	CaO	—	$OTi(OH)_2$	$OAs(OH)_3$	$OAs(OK)$	—	$OSe(OH)_2$
—	—	Sc_2O_3	TiO_2	$O_2As(OH)$	As_2O_3	$O_2Se(OH)_2$	SeO_2
—	—	—	—	As_2O_5	—	—	—
$RbOH$	$Sr(OH)_2$	$Y(OH)_3$	—	—	$Sb(OH)_3$	—	—
Rb_2O	SrO	—	$OZr(OH)_2$	$OSb(OH)_3$	$OSb(ONa)$	—	$OTe(OH)_2$
—	—	Y_2O_3	ZrO_2	$O_2Sb(OH)$	Sb_2O_3	$O_2Te(OH)_2$	TeO_2
—	—	—	—	Sb_2O_5	—	TeO_3	—
$CsOH$	$Ba(OH)_2$	$La(OH)_3$	—	—	$Er(OH)_3$	—	—
Cs_2O	BaO	—	$OCe(OH)_2$	—	—	—	—
—	—	La_2O_3	CeO_2	—	Er_2O_3	—	—

—	—	$Yb(OH)_3$	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	Yb_2O_3	—	$O_2Bi(OH)$	$Bi(OH)_3$	—	—
—	—	—	—	Bi_2O_5	Bi_2O_3	—	—
—	—	—	$OTh(OH)_2$	—	—	—	—
—	—	—	ThO_2	—	—	—	—
—	$Zn(OH)_2$	$Ga(OH)_3$	—	—	—	—	—
Cu_2O	ZnO	—	$OGe(OH)_2$	$OV(OH)_3$	—	—	—
—	—	Ga_2O_3	GeO_2	$O_2V(OH)$	V_2O_3	$O_2Cr(OK)_2$	$CrO_2 \cdot nH_2O$
—	—	—	—	V_2O_5	—	CrO_3	CrO_2
$AgOH$	$Cd(OH)_2$	$In(OH)_3$	—	$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	—	$O_2Mo(OH)_2$	$MoO_2 \cdot nH_2O$
Ag_2O	CdO	In_2O_3	$SnO_2 \cdot nH_2O$	Nb_2O_5	—	MoO_3	MoO_2
—	GdO	—	TbO_2 (?)	—	—	—	—
—	—	—	$OPb(OH)_2$	$Ta_2O_5 \cdot nH_2O$	—	$OW(OH)_4$	—
Au_2O	HgO	$OTl(OH)$	PbO_2	Ta_2O_5	—	$O_2W(OH)_2$	—
—	—	Tl_2O_3	—	—	—	WO_3	—
—	—	—	—	—	—	$OU(OH)_4$	$UO_2 \cdot nH_2O$
—	—	—	—	—	—	$O_2U(OH)_2$	UO_2
—	—	—	—	—	—	UO_3	—

Die Formeln einiger Chromverbindungen sind analog denen des Schwefels und Molybdäns, andere dagegen gleichen mehr denen des Eisens. Während das Mangan, wie das Chrom, auch Analogien mit dem Eisen zeigt, bildet es doch $O_2 Mn(OK)_2$, wie der Schwefel $O_2 S(OH)_2$ oder das Molybdän $O_2 Mo(OH)_2$, das Kaliummanganat, das Wasserstoffsulfat und das Wasserstoffmolybdat. Ebenso ist MnO_2 analog SO_2 und MoO_2. Mangan bildet aber auch $O_3 Mn(OK)$, das Kaliumpermanganat, das in Formel und in Kristallform dem Kaliumperchlorat, $O_3 Cl(OK)$, analog ist. Es ist jedoch ratsam, Chrom und Mangan zur Eisengruppe zu rechnen.

$Cr(OH)_3$	$Mn(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Ni(OH)_3$	$Co(OH)_3$
$OCr(OH)$	$OMn(OH)$	$OFe(OH)$	—	—
Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Ni_2O_3	Co_2O_3
$Cr(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$
CrO	MnO	FeO	NiO	CoO

Die Valenzen der zur Palladiumgruppe gehörigen Elemente variieren zwischen weiten Grenzen. Diese Elemente bilden daher auch eine große Zahl von Verbindungen.

			OsO_4	IrO_3	
RhO_3	$O_3Ru(OK)_2$	—	$O_2Os(OH)_2$	$O_2Ir(OK)_2$	—
$Rh(OH)_4$	$Ru(OH)_4$	$Pd(OH)_4$	$Os(OH)_4$	$Ir(OH)_4$	$Pt(OH)_4$
RhO_2	RuO_2	PdO_2	OsO_2	IrO_2	PtO_2
$Rh(OH)_3$	$Ru(OH)_3$	—	—	—	
Rh_2O_3	Ru_2O_3	—	Os_2O_3	Ir_2O_3	
		$Pd(OH)_2$	—	—	$Pt(OH)_2$
RhO	RuO	PdO	OsO	IrO	PtO

Die Hydroxyde des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Zäsiums sind weiße, in Wasser lösliche Substanzen, die bei Rotglut zu farblosen Flüssigkeiten schmelzen. Sie verlieren selbst bei den höchsten Temperaturen kein Wasser, deshalb ist es auch nicht möglich, in dieser Weise aus ihnen die Oxyde herzustellen. Man kann dieselben durch Ein-

Einwirkung von Metall auf das Hydroxyd bei hoher Temperatur erhalten, nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + 2\,Na = 2\,Na_2O + H_2.$$

Sie sind weiße, nicht kristallisierte Substanzen, die sich mit Wasser sofort unter Bildung des Hydroxydes vereinigen:

$$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH.$$

Die Hydroxyde werden in der Weise dargestellt, daß man die Karbonate mit gelöschtem Kalk (Kalziumhydroxyd) kocht:

$$Na_2CO_3\ \text{aq} + Ca(OH)_2\ \text{aq} = 2\,NaOH\ \text{aq} + CaCO_3,$$

oder auch, indem man ein Gemisch von Karbonat mit Eisenoxyd auf Rotglut erhitzt. Hierdurch bildet sich das Kaliumferrit, $K_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2\,KFeO_2 + CO_2$, das sich mit Wasser in folgender Weise zersetzt:

$$KFeO_2 + 2\,H_2O\ \text{aq} = KOH\ \text{aq} + Fe(OH)_3.$$

In beiden Fällen wird dann die Lösung des Hydrooxydes in einem Eisengefäß zur Trockne gedampft und geschmolzen.

Man nennt diese Hydroxyde Basen, weil sie durch Säuren neutralisiert werden und mit ihnen Salze bilden. Ätzkali reagiert mit Salzsäure in folgender Weise:

$$KOH\ \text{aq} + HCl\ \text{aq} = KCl\ \text{aq} + H_2O.$$

Um zu bestimmen, wann der Neutralisationspunkt erreicht ist, d. h. wenn Säure und Base in den für die Bildung von Salz und Wasser erforderlichen theoretischen Mengen vorhanden ist, bedient man sich eines „Indikators“.

Indikatoren. — Die wichtigsten Indikatoren sind Lackmus, Phenolphthalein und Methylorange. Lackmus ist eine schwache Säure von roter Farbe, deren Salze blau sind. In wässeriger Lösung ist das Molekül fast gar nicht ionisiert, deshalb ist nur die rote Farbe sichtbar. Fügt man aber zu dieser Lösung eine Base, z. B. Natriumhydroxyd, welches in wässeriger Lösung sehr stark in

$Na^{\cdot}$ aq und OH' aq ionisiert, so verbindet sich das Hydroxylion mit den Wasserstoffionen der ionisierten Lackmusmoleküle. Sind diese Ionen entfernt, so wird mehr von dieser Säure ionisiert und die Lösung nimmt die Farbe der Ionen der Lackmussäure an, nämlich Blau. Wenn man im umgekehrten Falle zu einer Base, welche blaue Lackmusionen enthält, eine Säure fügt, so verbinden sich die Wasserstoffionen der Säure mit den Hydroxylionen der Base unter Wasserbildung, solange noch freie Base vorhanden ist. Ist dies nicht mehr der Fall, so gehen die Ionen der Lackmussäure in den nicht ionisierten Zustand über und färben die Lösung rot. Da die Farbe der Lackmussäure, wie auch ihrer Ionen sehr intensiv ist, so genügen schon geringe Spuren als Indikator. Phenolphthalein ist, ebenso wie Lackmus, eine schwache Säure, d. h. sie ist in verdünnten Lösungen fast gar nicht ionisiert. Die Säure ist farblos, ihre Ionen sind aber hellrot, daher nimmt auf Zusatz von Spuren freien Alkalis die vorher farblose Lösung diese Farbe an. Dieser Indikator gibt aber nur mit starken Basen gute Resultate, z. B. mit den Hydroxyden der Alkalien. Für Ammoniumhydroxyd jedoch, welches in einer Lösung von Ammoniak in Wasser enthalten ist, ist es nicht gut anzuwenden, da NH_4OH eine zu schwache Base ist, d. h. die Hydroxyl- und Ammoniumionen sind in zu geringer Menge vorhanden, um das Phenolphthaleinmolekül zu ionisieren, wenn nicht viel Ammoniumhydroxyd in der Lösung ist. Die Gegenwart geringer Mengen von freiem Ammoniumhydroxyd ist daher mit diesem Indikator nicht nachzuweisen. Phenolphthalein ist deshalb nur für starke Basen zu gebrauchen, kann aber auch für schwache Säuren verwendet werden. Methylorange dagegen ist eine verhältnismäßig starke Säure; mit einer schwachen Base bildet es ionisierte Salze und kann daher für schwache Basen, wie z. B. Ammoniumhydroxyd, wie auch für starke Basen, z. B.

die Hydroxyde des Alkalimetalle, verwendet werden. Als Indikator für eine schwache Säure, wie Kohlensäure oder Essigsäure, kann es jedoch nicht verwendet werden, da es diesen gegenüber selbst eine zu starke Säure ist. Der Farbenumschlag ist orangegelb zu orangerot.

Herstellung von basischen Oxyden. — Wie schon erwähnt, verlieren die Hydroxyde der zur Natriumgruppe gehörigen Metalle beim Erhitzen kein Wasser, so daß sich die Oxyde auf diese Weise nicht herstellen lassen. Ebenso verlieren bei den praktisch zugänglichen Temperaturen die Karbonate dieser Metalle nicht die Kohlensäure und die Nitrate keine Oxyde des Stickstoffes. Alle anderen basischen Oxyde jedoch können durch Erhitzen der Hydroxyde, Karbonate oder Nitrate erhalten werden, einige wenige auch durch Erhitzen der Sulfate. Kalzium- und Strontiumoxyd werden allgemein aus den natürlich vorkommenden Karbonaten, dem Kalkstein und dem Strontianit hergestellt. Das Verfahren der Herstellung von „ungelöschtem“ Kalk oder Kalziumoxyd wird technisch, allerdings mit Unrecht „Brennen“ genannt. In einem turmartigen Bau aus Steinen oder Ziegeln, den man Kalkofen nennt, werden abwechselnd Schichten von Kalk und Kohle gelegt und dann die Kohle entzündet. Die hierdurch erzeugte Hitze treibt das Kohlendioxyd aus dem Karbonat: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Wird jedoch Kalziumkarbonat in einem geschlossenen Gefäß erhitzt, so daß die Kohlensäure nicht entweichen kann, so schreitet die Dissoziation so lange fort, bis eine bestimmte Menge Kohlensäure in dem Gefäß vorhanden ist, die für jede Temperatur genau feststeht, d. h. also, bis die Kohlensäure eine bestimmte „Konzentration“ erreicht hat. Dann kommt die Reaktion zum Stillstand. Wird jedoch das Kohlendioxyd in demselben Maße, wie es sich bildet, entfernt, so schreitet die Reaktion fort, bis das gesamte Kohlendioxyd entwichen ist. In dem Kalkofen entfernt der

Zug dieses Gas, so daß sich ein kohlensäurefreies Kalziumoxyd bilden kann. Strontiumkarbonat wird in derselben Weise gebrannt wie der Kalkstein. Witherit ($Ba\,CO_3$) erfordert jedoch eine zu hohe Temperatur für seine Zersetzung, daher wird das Bariumoxyd durch Erhitzen des Nitrates hergestellt. Man kann sich vorstellen, daß eine Spaltung von $Ba\,O$ und $N_2\,O_5$ stattfindet. Dieses letztere zersetzt sich schon bei mäßigen Temperaturen in NO_2 und O, so daß die Spaltung des Nitrates in folgender Weise geschrieben werden kann:

$$2\,Ba(NO_3)_2 = 2\,Ba\,O + 4\,NO_2 + O_2.$$

Diese Oxyde haben eine weißlichgraue Farbe, sind bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens flüchtig und vereinigen sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung, wodurch die Hydroxyde gebildet werden. Diese Körper sind in Wasser löslich, Bariumhydroxyd am meisten, Kalziumhydroxyd am wenigsten. Aus einer wässerigen Lösung des ersteren scheiden sich Kristalle des Hydrates, $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2\,O$, ab.

Infolge der geringen Löslichkeit des Kalziumhydroxyds ist es möglich, dasselbe aus der Lösung eines Kalziumsalzes durch Hinzufügen von Ätzkali auszufällen, falls nicht zu viel Wasser vorhanden ist:

$$Ca\,Cl_2\ \text{aq} + 2\,Na\,OH\ \text{aq} = Ca(OH)_2 + 2\,Na\,Cl\ \text{aq}.$$

Die Ausfällung ist natürlich nicht vollständig, da eine mit Kalziumhydroxyd gesättigte Lösung zurückbleibt. Diese Methode läßt sich für die Herstellung aller Hydroxyde anwenden, die in Wasser unlöslich sind, falls sie sich nicht in einem Überschuß von Alkali lösen. Ist dies der Fall, so sagt man, sie haben „saure“ Eigenschaften.

Beryllium- und Magnesiumhydroxyd werden so gefällt:

$$Mg\,Cl_2\ \text{aq} + 2\,KOH\ \text{aq} = Mg(OH)_2 + 2\,K\,Cl\ \text{aq}.$$

Das Hydroxyd kann abfiltriert und getrocknet werden. Beim Erhitzen desselben bleibt das Oxyd als weißes Pulver zurück.

Auf diese Weise lassen sich die Hydroxyde folgender Metalle herstellen: Kupfer (Cupriverbindung, $Cu(OH)_2$), Silber, $AgOH$, Zink, $Zn(OH)_2$, Kadmium, $Cd(OH)_2$, Aluminium, $Al(OH)_3$, Skandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, Gallium, Indium und Thallium mit ähnlichen Formeln, Titan, Zirkon, Thorium, mit Formeln $OM(OH)_2$ (worin M für ein Element dieser Gruppe gesetzt ist), Germanium, Zinn (Stannoverbindung, $Sn(OH)_2$ und die Stanniverbindung, $SnO_2 \cdot nH_2O$, Blei (die Plumboverbindung, $Pb(OH)_2$), Wismut, $Bi(OH)_3$, Chromhydroxyd, $Cr(OH)_3$ und Chromhydroxydul $Cr(OH)_2$, die Mangani- und Mangano-, Ferri- und Ferroverbindung, das Hydroxydul des Kobalts und des Nickels. Kurz, es lassen sich die Hydrooxyde aller der Elemente so herstellen, welche „basische" Hydroxyde bilden. Von fast allen diesen Elementen kann man die Oxyde durch Erhitzen des Hydrats auf Rotglut erhalten. Bei einigen dieser Elemente muß ein Überschuß des Fällungsmittels vermieden werden, da deren Hydroxyde in diesem Falle die Eigenschaften einer Säure zeigen. Fügt man z. B. zu der Lösung eines Zinksalzes (des Chlorides, Nitrates oder Sulfates) Natrium- oder Kaliumhydroxyd im Überschuß, so ist die erste Umsetzung, wie schon erwähnt, die Fällung des Hydrooxydes. Bei Zusatz eines Alkaliüberschusses jedoch löst sich der Niederschlag wieder auf und es bildet sich die Verbindung $Zn(OK)_2$ aq, deren Ionen $K^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und ZnO_2'' sind. Diese Verbindung, das Kaliumzinkat, wird durch Alkohol gefällt, in dem sie unlöslich ist. Kadmium bildet eine ähnliche Verbindung, die des Aluminiums dagegen hat die Formel $OAl(OK)$. Das Hydroxyd $Al(OH)_3$ geht durch Wasserverlust in die Verbindung $OAl(OH)$

über, die Aluminiumsäure genannt werden könnte, da das Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden kann. Zinn- und Bleihydroxydul lösen sich auch in überschüssigem Alkali, indem sie zweifellos Verbindungen bilden, die der des Zinks gleichen. Chromhydroxyd ist in einer kalten Ätzalkalilösung löslich, indem sich eine Verbindung bildet, die der des Aluminiums analog ist, sie zersetzt sich aber beim Erwärmen, wodurch das Hydroxyd wieder gefällt wird. Die Hydroxyde all dieser Elemente können auch durch eine Lösung von Ammoniumhydroxyd niedergeschlagen werden. Einige derselben lösen sich ebenfalls im Überschusse des Fällungsmittels auf. Die hierdurch gebildeten Verbindungen sind jedoch in ihrer Art verschieden von den oben beschriebenen Verbindungen des Zinks usw. Sie werden später besprochen werden.

Eigenschaften der Hydroxyde. — Was die Farbe der Hydroxyde betrifft, so ist die des Kupfers hellblau, des Silbers braun, des Chromhydroxyds graugrün, des Chromhydroxyduls gelblich, der Manganiverbindung braun, der Manganoverbindung sehr schwach rosa. Das Eisenhydroxyd ist rostbraun und das Hydroxydul im reinen Zustande weiß, gewöhnlich aber schmutziggrün. Das Hydroxydul des Kobalts ist schmutzigrot, das des Nickels grasgrün. Die anderen Hydroxyde sind alle weiß und amorph und verwandeln sich beim Erhitzen in die Oxyde. Kupferoxyd ist schwarz. Das Hydroxyd ändert schon beim Kochen mit Wasser seine Farbe und geht unter Wasserabgabe in das Oxyd über. Silberoxyd ist braun; dasselbe verliert beim Erhitzen auf Rotglut seinen Sauerstoff und es bleibt metallisches Silber zurück. Zinkoxyd ist in der Hitze gelb, in der Kälte weiß. Kadmiumoxyd ist ein braunes Pulver. Die Oxyde des Aluminiums, Skandiums, Yttriums, Lanthans, Ytterbiums, Galliums und Indiums, sowie des Titans, Zirkons, Thoriums, Germaniums

und Zinns sind pulverförmige Substanzen von weißer Farbe. Das Thalliumoxyd ist ein gelbes, Zinnoxydul ein schwarzes Pulver. Bleioxyd (Bleiglätte, Bleigelb) ist eine gelbe Substanz, die bei Rotglut schmilzt. Wismutsequioxyd ist ein gelbliches Pulver. Chromoxyd ist grün, Eisenoxyd rostbraun und Manganoxyd braun. Chromoxydul ist nicht bekannt, denn wenn man das Hydroxydul trocknen will, zersetzt es das Wasser, macht Wasserstoff frei und geht durch Sauerstoffaufnahme in Oxyd über. Eisenhydroxydul kann unverändert getrocknet werden, wenn Luft absolut abgeschlossen ist. Eisenoxydul ist ein schwarzes Pulver. Das Oxydul des Mangans ist graugrün, des Kobalts olivgrün und des Nickels ebenfalls graugrün. Um das Oxydul des Mangans zu erhalten, muß man das Hydroxydul auch unter Luftabschluß trocknen.

Diese Hydroxyde und Oxyde werden Basen genannt. Einige basische Oxyde, für welche die entsprechenden Hydroxyde nicht bekannt sind, werden durch Zusatz eines Hydroxydes, z. B. des Natriumhydroxyds zu der Lösung eines Salzes des betreffenden Elementes ausgefällt. Dies ist z. B. bei den Oxyden des Quecksilbers der Fall. Aus der Tabelle der Halide auf Seite 65 ersehen wir, daß das Quecksilberchlorid die Formel $HgCl_2$ hat. Diese Verbindung, gewöhnlich Sublimat genannt, gibt bei Behandlung mit Natriumhydroxyd einen Niederschlag, der nicht, wie zu erwarten wäre, ein Hydroxyd, sondern das Oxyd ist:

$$HgCl_2\,\text{aq} + 2\,NaOH\,\text{aq} = HgO + 2\,NaCl\,\text{aq} + H_2O.$$

In gleicher Weise gibt ein lösliches Quecksilberoxydulsalz, z. B. Quecksilbernitrat $Hg_2(NO_3)_2$ bei Behandlung mit Alkali einen Niederschlag von Quecksilberoxydul:

$$Hg_2(NO_3)_2\,\text{aq} + 2\,NaOH\,\text{aq} = Hg_2O + 2\,NaNO_3\,\text{aq} + H_2O.$$

Bei diesen Elementen ist das Hydroxyd bezw. Hydroxydul gänzlich unbeständig. Wir haben schon

beim Kupfer gesehen, daß das Hydroxyd beim Kochen mit Wasser sich in das schwarze Oxyd verwandelt, während andere Hydroxyde sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen und die der Alkalimetalle sogar ohne Zersetzung flüchtig sind.

Herstellung von Oxyden durch Erhitzen der Karbonate. — Die meisten der basischen Oxyde können auch durch Erhitzen der Karbonate, einer Klasse von Salzen, die später besprochen wird, hergestellt werden. Die Karbonate der Alkalimetalle lassen sich auf diese Weise nicht zersetzen, man kann sie, ebenso wie die Hydroxyde, ohne Zersetzung verflüchtigen. Alle anderen Karbonate lassen sich durch Erhitzen auf Rotglut zersetzen. Dieses Verfahren wird, wie schon beschrieben, bei der Herstellung von gebranntem Kalk verwendet. Die meisten anderen Karbonate erfordern jedoch nicht eine so hohe Temperatur, da genügt schon schwache Rotglut; in der Regel verbinden sich auch die Oxyde nicht wieder mit dem ausgetriebenen Kohlendioxyd, wie der Kalk, also besteht da nicht die Gefahr der Rückbildung der Karbonate.

Herstellung von Oxyden durch Erhitzen der Nitrate. — Die Nitrate fast aller basischen Metalle geben beim Erhitzen auf helle Rotglut die Oxyde. Die Nitrate der Alkalimetalle zeigen auch in diesem Falle ein anderes Verhalten. Wenn sie auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt werden, verlieren sie Sauerstoff und bilden Nitrite, eine Klasse von Salzen, von der später die Rede sein wird. Kaliumnitrat wird in folgender Weise zersetzt:

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2.$$

Beim Erhitzen der anderen Nitrate jedoch erhält man Oxyde, während ein Gemisch von Oxyden des Stickstoffes entweicht. Man kann sich diese Zersetzung in zwei aufeinanderfolgenden Phasen verlaufend denken:

Zuerst wird das Nitrat in Oxyd und Stickstoffpentoxyd zersetzt nach der Gleichung:

$$Zn(NO_3)_2 = ZnO + N_2O_5.$$

Dieses letztere zersetzt sich durch Hitze sehr leicht:

$$2\,N_2O_5 = 4\,NO_2 + O_2,$$

und wenn die Temperatur 600 ° überschreitet, was gewöhnlich bei Zersetzung der Nitrate der Fall ist, so zersetzt sich das Stickstoffdioxyd zum Teil noch weiter:

$$2\,NO_2 = 2\,NO + O_2.$$

Die gasförmigen Produkte sind also NO_2, NO und O_2.

Ein Metall, das in zwei Oxydationsstufen vorkommt, bildet beim Erhitzen des Nitrates der niedrigeren Stufe das höhere Oxyd. Beispiele hierfür sind Quecksilber, Zinn und Eisen. Wenn Quecksilberoxydulnitrat vorsichtig erhitzt wird, bildet sich nicht Quecksilberoxydul, Hg_2O, sondern das Oxyd, HgO:

$$HgNO_3 = HgO + NO_2.$$

Ebenso gibt $Sn(NO_3)_2$, SnO_2 und nicht SnO, und $Fe(NO_3)_2$, Fe_2O_3 anstatt FeO.

Herstellung von Oxyden durch Erhitzen von Sulfaten. — Für die Zersetzung der Sulfate ist eine höhere Temperatur erforderlich als für die der Nitrate, deshalb wird diese Klasse von Salzen auch nicht allgemein als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Oxyden verwendet. Die Äquivalente des Magnesiums, Zinks und einiger anderer Metalle wurden in der Weise bestimmt, daß man gewogene Mengen der Sulfate zersetzte, und dann die Gewichte der daraus erhaltenen Mengen Oxyd feststellte. Eisenoxydsulfat wurde viele Jahre hindurch in Nordhausen (Sachsen) in Tonretorten destilliert und dabei „Nordhäuser-Schwefelsäure“, $H_2S_2O_7$ und rotes Eisenoxyd, Fe_2O_3 erhalten. Dieses letztere hat eine schöne Farbe, wenn es in dieser Weise hergestellt wird, und wird als Anstrichfarbe benutzt. Beim Erhitzen der

Sulfate entweicht nicht reines SO_3, wie man aus folgender Gleichung annehmen könnte:

$$MgSO_4 = MgO + SO_3,$$

sondern bei der hohen Temperatur zersetzt sich die Hauptmenge des Schwefeltrioxyds in Dioxyd, SO_2, und Sauerstoff, und dieser oxydiert, wenn z. B. Eisenoxydulsulfat zersetzt wird, FeO zu Fe_2O_3.

Sulfide und Hydrosulfide. — Auf die Analogie zwischen den Elementen Sauerstoff und Schwefel wurde schon bei Vergleichung der Sulfide mit den Oxyden hingewiesen. Die Elemente der Lithiumgruppe bilden sowohl Hydrosulfide, als auch Sulfide. Wir kennen ein Natriumhydrosulfid, $NaSH$, das dem Hydroxyd, $NaOH$, analog ist, und ein Sulfid, Na_2S, das in seiner Formel dem Oxyd, Na_2O, gleicht. Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure, daher scheiden sich aus einer auf 95 ° erwärmten, konzentrierten Natriumhydroxydlösung, wenn man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung hindurchleitet und die Lösung eindampft, weiße Kristalle von $NaSH \cdot 2\,H_2O$ aus. Die Gleichung lautet:

$$Na^{\cdot}OH'\,\text{aq} + H^{\cdot}SH'\,\text{aq} = Na^{\cdot}SH'\,\text{aq} + H_2O.$$

Mischt man diese Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd und dampft sie ein, so bildet sich das Sulfid:

$$Na^{\cdot}SH'\,\text{aq} + Na^{\cdot}OH'\,\text{aq} = Na^{\cdot}{}_2S''\,\text{aq} + H_2O.$$

Man muß annehmen, daß der Wasserstoff des Hydrosulfides als Anion auftritt und mit dem Hydroxyl des Ätznatrons unter Wasserbildung reagiert, während das Natriumsulfid in ionisiertem Zustande in Lösung bleibt und durch Eindampfen in Kristallen mit $9\,H_2O$ daraus erhalten wird. Das Kalium bildet die gleichen Verbindungen.

Kalzium, Strontium und Barium bilden auch Hydrosulfide und Sulfide, die in der Formel den Hydroxyden und Oxyden analog sind. Sie werden in

derselbe Weise wie die Natriumverbindungen hergestellt, ihre Formeln sind aber, da die Metalle zweiwertig sind, $M(SH)_2$ und MS. Es gibt auch Verbindungen, die gleichzeitig Hydroxyd und Hydrosulfid sind; die des Kalziums hat die Formel $HSCaOH$. Alle diese Körper sind in Wasser löslich. Magnesium bildet ebenfalls ein Hydrosulfid, wahrscheinlich $Mg(SH)_2$; es wird hergestellt, indem man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, in welchem Magnesiumoxyd suspendiert ist. Im Gegensatz zu den Hydrosulfiden der Alkalien, welche gegen Wasser beständig sind, reagiert diese Magnesiumverbindung mit Wasser, wenn ihre Lösung auf 80 ° erhitzt wird, unter Bildung von Hydroxyd und Schwefelwasserstoff:

$$Mg(SH)_2\,\mathrm{aq} + 2\,HOH = Mg(OH)_2 + 2\,H_2S.$$

Der Grund für dieses Verhalten ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß Wasser nicht völlig nichtionisiert ist, sondern daß einige Wasserstoffionen vorhanden sind, welche im Verhältnis zu der schwachen Säure H_2S doch nicht an Zahl so unbedeutend sind, daß sie ohne Einfluß bleiben. Beim Erhitzen der Lösung wird eine bestimmte Menge Schwefelwasserstoff frei, welche gasförmig entweicht, so daß er nicht länger auf das Hydroxyd einwirken und das Sulfid zurückbilden kann.

Die Sulfide des Bors, Aluminiums, Chroms und Siliziums werden von Wasser sofort zersetzt und können daher in wässeriger Lösung nicht dargestellt werden. Man erhält sie, indem man die Elemente in einem Strom von Schwefeldampf auf eine hohe Temperatur erhitzt. Diese Verbindungen sind weiß.

Die Sulfide des Kupfers, Silbers, Golds, Kadmiums, Quecksilbers, Indiums, Thalliums, Zinns, Bleis, Arsens, Antimons und Wismuts, sowie die der Metalle der Palladium- und Platingruppe sind alle in Wasser unlöslich oder, richtiger gesagt, sehr

wenig löslich. Sie bilden keine Hydrosulfide. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Salzes dieser Metalle, so wird das Sulfid in flockiger Form niedergeschlagen. Die Schwefelverbindungen der einzelnen Metalle zeigen charakteristische Farben, so daß man gewöhnlich schon aus der Farbe des Sulfides auf das Metall schließen kann. CuS, Ag_2S, Au_2S_3, HgS, Tl_2S, Tl_2S_3, PbS, PtS_2 und die anderen Sulfide der zur Platingruppe gehörigen Metalle sind schwarz, CdS, SnS_2 und As_2S_3 sind gelb, In_2S_2, SnS und Bi_2S_3 sind braun und Sb_2S_3 orange. Diese Sulfide werden durch verdünnte Säuren nicht angegriffen. Die Sulfide des Zinks, Mangans, Eisens, Kobalts und Nickels werden dagegen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, sondern nur durch ein lösliches Sulfid oder Hydrosulfid, wie z. B. das des Ammoniums oder Natriums. Diese Niederschläge sind auch flockig, ZnS ist weiß, MnS rosa, FeS, CoS und NiS sind schwarz. Da es von besonderem Interesse ist, den Grund für das verschiedenartige Verhalten dieser beiden Klassen von Sulfiden festzustellen, wollen wir näher darauf eingehen.

Löslichkeitsprodukt. — Schon auf Seite 28 wurde erwähnt, daß die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung von der in der Volumeinheit enthaltenen Menge der reagierenden Substanzen abhängt. Man bezeichnet dies gewöhnlich mit „Konzentration“; eine konzentriertere Lösung enthält in der Volumeinheit auch eine größere Masse. Wenn nun zwei Arten von Ionen, z. B. $Na^{\cdot}$ und Cl', in einer Lösung sind, natürlich in gleicher Zahl, so wird darin auch eine bestimmte Menge nicht ionisierter $NaCl$-Moleküle enthalten sein, die durch Vereinigung der Ionen entstanden sind. Das Verhältnis der Ionen- zur Molekülzahl hängt von der Konzentration ab, je größer die Verdünnung ist, um so größer ist auch die Zahl der Ionen. Für jede Verdünnung (und jede Temperatur) gibt

es einen Gleichgewichtszustand, welcher durch das Verhältnis der Ionisierungsgeschwindigkeit zu der Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen zu Molekülen bestimmt ist. Erfolgt die Ionisierung doppelt so schnell als die Vereinigung der Ionen zu Molekülen, so werden zwei Drittel der gelösten Substanz ionisiert, das letzte Drittel nicht ionisiert sein. Wird die Lösung durch Eindampfen konzentrierter, so ändern sich die Verhältnisse, die Ionisierungsgeschwindigkeit wird im Verhältnis zur Bildungsgeschwindigkeit der Moleküle aus den Ionen verringert. Nehmen wir an, daß die Konzentration so groß geworden ist, daß sich festes Salz ausscheidet, so ist die Konzentrationsgrenze erreicht, weil es nun nicht mehr möglich ist, die Zahl der Ionen und der Moleküle in der Volumeinheit der Lösung zu ändern. Das Verhältnis bleibt nun konstant. Wenn c und c_1 die Konzentrationen der Ionen sind (diese sind natürlich einander gleich) und C die der nicht ionisierten Moleküle, dann ist $c \cdot c_1 = k \cdot C$, worin der Faktor k die relative Zahl der nicht ionisierten Moleküle ausdrückt. Ist k sehr klein, so sind viele Moleküle und wenig Ionen vorhanden, ist es dagegen groß, so sind die Ionen zahlreich und die Moleküle in geringer Menge. Der Ausdruck $k \cdot C$ wird das „Löslichkeitsprodukt“ genannt.

Wir wollen ein spezielles Beispiel wählen: Eine Lösung von Ammoniak in Wasser besteht zum Teil aus $NH_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen und zum Teil aus nicht ionisierten Molekülen von NH_4OH. Diese Verbindung ist eine schwache Base, d. h. die Zahl der nicht ionisierten Moleküle ist viel größer als die der Ionen. In einer Lösung, welche 1,7 g Ammoniak pro Liter ($^1/_{10}$ normal) enthält, ist nur 1,5 % der gesamten Moleküle in ionisiertem Zustande vorhanden. Daher fällt auch eine Lösung von Ammoniak im Gegensatz zu einer solchen von Ätzkali oder Ätznatron aus einer Lösung von Salzen relativ starker Basen, z. B. von Kalzium-, Strontium- oder Barium-

chlorid kein Hydroxyd aus. Aus den Salzen der schwächeren Base, Magnesia, fällt Ammoniak Hydroxyd aus. Es ist möglich, die Ionisierung einer Ammoniaklösung noch weiter zu verringern, wenn man dazu ein Ammoniumsalz, z. B. das Chlorid fügt, welches, wie die meisten dieser Salze, in hohem Maße ionisiert ist. Der Grund hierfür ist in folgendem zu suchen: Es besteht die Gleichung (Konzentration von $NH_4^{\cdot}$)$\times$(Konzentration von OH') $= k\times$(Konzentration von NH_4OH). Wenn nun mehr Ammoniumionen hinzugefügt werden, so wird die Zahl der Hydroxylionen durch Vereinigung mit NH_4-Ionen verringert werden. Durch die Zunahme der Ammoniumionen wächst der Wert auf der linken Seite der Gleichung, folglich muß auch, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt, die relative Zahl der NH_4OH-Moleküle wachsen. Wir können sehen, daß nach Zusatz von Ammoniumchlorid zu einer Lösung von Magnesiumchlorid eine Ammoniaklösung Magnesiumhydroxyd nicht mehr ausfällt. Ammoniak ist eine zu schwache Base, d. h. es enthält zu wenig Hydroxylionen, welche die basische Natur bedingen.

Wir wollen jetzt wieder zu dem Punkte zurückkehren, von dem wir ausgegangen sind, und die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide der Kupfergruppe in Säuren, wie auch der dem Zinksulfid analogen Metallsulfide betrachten. Es ist bisher keine Substanz gefunden worden, die in Wasser ganz unlöslich ist. Zinksulfid ist eine außerordentlich wenig lösliche Verbindung, daher hat das Produkt $c(Zn^{\cdot\cdot})\times c_1(S'')$ einen sehr niedrigen Wert, denn es ist gleich $k\cdot C(ZnS)$, welches sehr klein sein muß, da wir sehen, daß die Verbindung so wenig löslich ist. Die Ionen von H_2S sind $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und S''. Obwohl dessen Ionisation sehr gering ist, da Schwefelwasserstoff eine sehr schwache Säure ist, genügt sie doch nicht, um den Wert des sehr kleinen Löslichkeitsproduktes $k\cdot C(ZnS)$ zu

erhöhen. Wird dagegen die Konzentration der S''-Ionen noch weiter erniedrigt durch Hinzufügen einer an $H^{\cdot}$-Ionen reichen Verbindung, z. B. $H^{\cdot}Cl'$ aq, dann wird das Produkt $c(Zn^{\cdot\cdot}) \times c_1(S'')$ geringer als $K \cdot C(ZnS)$ deshalb wird kein Sulfid gefällt, oder wenn man zu einem Niederschlag von Zinksulfid Salzsäure fügt, wird sich dieses auflösen. Andererseits vermag Essigsäure, welche eine schwache, an Wasserstoffionen arme Säure ist, Zinksulfid nicht zu lösen, infolgedessen wird auch Zink aus der Lösung seines essigsauren Salzes (Azetats) durch Schwefelwasserstoff fast vollständig gefällt.

Das Löslichkeitsprodukt des Kupfersulfids und der anderen Sulfide, die in verdünnten Säuren nicht löslich sind, ist noch kleiner. Diese Schwefelverbindungen werden daher durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt, denn die Konzentration der S''-Ionen des Schwefelwasserstoffes kann bedeutend verringert werden, ohne daß das Produkt $c(Cu^{\cdot\cdot}) \times c_1(S'')$ kleiner als $K \cdot C(CuS)$ wird, denn CuS ist in Wasser noch weniger löslich als ZnS.

Oxyde und Hydroxyde komplexer Gruppen. — Die Oxyde und Hydroxyde komplexer Gruppen zeigen in ihrer Formel und oft auch in ihrer Darstellungsmethode eine gewisse Analogie mit den basischen Oxyden und Hydroxyden. Hierfür mögen einige Beispiele angeführt werden.

Ammoniak (siehe Seite 53) ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich nicht weniger als 800 Volumina dieses Gases in einem Volum Wasser, indem sich eine sehr stechend riechende Lösung, liquor Ammoniae, bildet. Diese Lösung besteht zum größten Teil aus einer Mischung von flüssigem Ammoniak und Wasser und enthält wahrscheinlich auch Ammoniumhydroxyd NH_4OH, sowie, wie schon erwähnt, weniger als 1,5 % der Ionen $NH_4^{\cdot}$ und OH'. Ammoniak ist daher eine schwache Base.

Hydrazin, N_2H_4, bildet auch ein Hydrat, N_2H_5OH, eine schwach riechende, rauchende Flüssigkeit (aller Wahrscheinlichkeit nach stark ionisiert), die bei 119° siedet und sehr ätzend wirkt, indem sie Holz, Kork und sogar Glas angreift. Dieses Hydrat hat eine stark reduzierende Wirkung, z. B. schlägt es aus einer Kupriionen, $Cu^{\cdot\cdot}$, enthaltenden Lösung von Kuprisulfat unmittelbar Kupferoxydul, Cu_2O, nieder, indem Stickstoff entweicht. Ebenso wie Ammoniak fällt es Hydroxyde, wie z. B die des Aluminiums, Eisens usw., aus. Hydroxylamin, NH_2OH, ist ein ähnlicher Körper. Man stellt es her, indem man Stickoxyd, NO (siehe Seite 121), durch eine Mischung von granuliertem Zinn und Salzsäure, der etwas Platinchlorid zugesetzt wurde, leitet. Der naszierende Wasserstoff reduziert das Stickoxyd zu Hydroxylamin. Dieses vereinigt sich mit der Salzsäure und bildet Hydroxylaminhydrochlorid, NH_3OHCl. Aus dieser Lösung wird zunächst das Zinn durch Zusatz von Ätznatron und Filtration des Niederschlages entfernt, die Lösung dann zur Trockne gedampft und darauf mit Alkohol aufgenommen; Hydroxylaminhydrochlorid löst sich darin, während Natriumchlorid zurückbleibt. Eine Lösung dieser Base läßt sich auch durch Zusatz von Silberhydroxyd zu der Hydrochloridlösung erhalten:

$$NH_3OHCl\,\mathrm{aq} + AgOH\,\mathrm{aq} = AgCl + NH_2OH\,\mathrm{aq} + H_2O.$$

Ferner kann die Base durch Zusatz von Natriummethylat (siehe Seite 110) zu einer Lösung des Hydrochlorids in Methylalkohol erhalten werden. Von dem Alkohol trennt man sie durch fraktionierte Destillation. Sie ist eine flüchtige, weiße Substanz. Diese Verbindung ist deshalb interessant, weil in ihr eine OH-Gruppe nicht als Ion auftritt. Ihre Lösung in Wasser muß die Ionen $NH_3OH^{\cdot}$ und OH' enthalten, da sie in gleicher Weise wie Ammoniumhydroxyd reagiert.

Alkohole. — Die Hydroxyde der Kohlenwasserstoffradikale werden, wie schon auf Seite 85 erwähnt, Alkohole[1]) genannt. Diese Verbindungen sind sehr zahlreich, einige wenige derselben mögen als Beispiel angeführt werden. Der Methylalkohol, CH_3OH, und der Äthylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2OH$, sind Typen der einwertigen Alkohole und analog den Hydroxyden der einwertigen Metalle. Glykol, $\begin{vmatrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{vmatrix}$, ist ein zweiwertiger Alkohol, analog dem Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$. Glyzerin, $\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix}$, ist ein dreiwertiger Alkohol, entsprechend dem Aluminiumhydroxyd, welches auch ein Trihydroxyd ist. Diese Körper unterscheiden sich jedoch von den Hydroxyden dadurch, daß sie keine Elektrolyte, d. h. nicht ionisiert sind, oder vielleicht ist es richtiger, zu sagen, daß ihre Leitfähigkeit derselben Größenordnung wie die des reinen Wassers angehört, jedoch noch geringer als diese ist: Die entsprechenden Halide, z. B. CH_3Cl, $C_2H_4Cl_2$ und $C_3H_5Cl_3$, kann man auch als nicht ionisiert ansehen, denn sie sind praktisch unlöslich in Wasser. Erhitzt man jedoch das Methylchlorid mit Wasser in einem verschlossenen Rohre unter Druck auf eine hohe Temperatur, so wird es in Methylalkohol übergeführt:

$$CH_3Cl + HOH = CH_3OH + HCl.$$

Auch die anderen Halide, besonders die Bromide, können in gleicher Weise durch Erhitzen mit Silberhydroxyd oder mit Silberoxyd und Wasser in Hydroxyde übergeführt werden:

---

1) Eine besondere Klasse dieser Hydroxyde wird vom Benzol, C_6H_6, abgeleitet und Phenole genannt. Die Karbolsäure, C_6H_5OH, ist der bekannteste Vertreter dieser Klasse.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ CHBr + 3\,AgOH\,\mathrm{aq} = \\ CH_2Br \end{array} \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH\ \mathrm{aq} + 3\,AgBr. \\ CH_2OH \end{array}$$

Vielleicht ist bei hoher Temperatur die Ionisation genügend (obwohl sie außerordentlich gering sein muß), um diese Reaktion zu ermöglichen.

Die Metalle Natrium und Kalium lösen sich in den Alkoholen unter Wasserstoffentwicklung und bilden den Hydroxyden analoge Verbindungen, indem sie anstatt des Wasserstoffes die Kohlenwasserstoffgruppe enthalten. Natriummethylat oder Methoxyd z. B. hat die Formel $Na(OCH_3)$. Diese Verbindungen sind ebenso wie das Ätznatron weiße, feste Substanzen.

Aldehyde. — Durch Kochen mit Chromsäure werden die Alkohole oxydiert, wodurch eine Klasse von Körpern entsteht, die den Oxyden analog sind und Aldehyde genannt werden:

$$CH_3 - CH_2 - OH + O = (CH_3CH) = O + H_2O.$$

Das Äthan hat zwei Wasserstoffatome verloren, wodurch die Gruppe $CH_3 - CH$ zweiwertig geworden ist und sich daher mit einem zweiwertigen Sauerstoffatom binden kann. Die Aldehyde sind flüchtig, flüssig und haben einen starken Geruch; diejenigen mit geringem Kohlenstoffgehalt sind mit Wasser mischbar. Mit diesem bilden sie leicht zersetzbare Verbindungen, die Dihydroxyde. Der gewöhnliche Aldehyd z. B. bildet $CH_3CH{<}^{OH}_{OH}$ das sogen. Aldehydrol. Bringt man diese Körper in eine Lösung, in der Wasserstoff entwickelt wird, so verlieren sie Sauerstoff und gehen in Alkohole über:

$$CH_3CH{<}^{OH}_{OH} + 2\,H = CH_3 - CH_2OH + H_2O.$$

Die Alkohole können nicht als basische Substanzen bezeichnet werden, obwohl sie in mancher

Hinsicht eine gewisse Analogie mit den echten Basen zeigen.

Amine und Phosphine. — Es gibt jedoch Kohlenwasserstoffgruppen enthaltende Derivate des Stickstoffes, Phosphors, Schwefels und sogar des Jods und Sauerstoffes, welche wirkliche, allerdings schwache Basen sind. Wenn Ammoniak in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Methyljodid erhitzt wird, so bildet sich Tetra-methyl-ammoniumjodid:

$$NH_3 + 4\ CH_3J = N(CH_3)_4J + 3\ HJ.$$

Dieses Jodid tauscht beim Erwärmen mit Wasser und Silberhydroxyd das Jod gegen Hydroxyl aus, und diese Verbindung kann, nachdem das Silberjodid abfiltriert ist, zur Trockne gedampft werden. Der nach dem Eindampfen zurückbleibende weiße Körper hat die Formel $N(CH_3)_4OH$ und wird Tetra-methyl-ammoniumhydroxyd genannt. Diese Verbindung gleicht in ihren Reaktionen dem Ätzkali, hat einen ätzenden Geschmack und erzeugt mit den gewöhnlichen Metallsalzen Niederschläge. In Lösung ist es stärker ionisiert als Ammoniumhydroxyd, jedoch weniger als Kaliumhydroxyd.

Phosphorwasserstoff verbindet sich, wie schon auf Seite 84 erwähnt, mit Jodwasserstoff unter Bildung des Salzes PH_4J, Phosphoniumjodid, das dem Ammoniumchlorid ähnlich ist. Mit Wasser zersetzt es sich in Phosphorwasserstoff PH_3 und Jodwasserstoff, es läßt sich jedoch nicht in Phosphoniumhydroxyd PH_4OH überführen. Dagegen sind substituierte Phosphoniumverbindungen bekannt, in denen ein Kohlenwasserstoffradikal, z. B. Methyl, den Wasserstoff ersetzt. Erhitzt man Natrium und Phosphor unter Xylol, so entsteht PNa_3. Bei Behandlung mit Methyljodid gibt dieser Körper Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$, durch Hinzufügen von mehr Methyljodid bildet sich $P(CH_3)_4J$, welches von Wasser nicht

zersetzt wird. Läßt man auf die wässerige Lösung dieser Verbindung Silberhydroxyd einwirken, so bildet sich Tetramethyl-Phosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4 OH$, eine Base, welche der entsprechenden Ammoniumverbindung gleicht.

Die Bildung dieser beiden Arten von Verbindungen beruht auf der Eigenschaft des Stickstoffes und des Phosphors, sowohl drei- als auch fünfwertig aufzutreten. Auch Sauerstoff und Schwefel zeigen zwei Valenzen, der letztere ist in Verbindungen zwei- oder vierwertig; die Verbindungen jedoch, in denen der erstere vierwertig ist, sind sehr unbeständig.

Äther. — Methyl- und Äthyloxyd, welche gewöhnlich Methyl- und Äthyläther genannt werden, entstehen, wenn man Methyl- oder Äthyljodid in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat oder -äthylat mischt:

$$CH_3 J \text{ alc} + NaO CH_3 \text{ alc} = NaJ + H_3 CO CH_3 \text{ alc}.$$

Da der Äther einen niedrigen Siedepunkt hat, kann er leicht durch fraktionierte Destillation von dem Alkohol, in dem er gelöst ist, getrennt werden. Methyläther ist ein Gas, Äthyläther eine flüchtige Flüssigkeit, die bei 37 ° siedet. Diese Verbindungen lassen sich auch leicht darstellen, wenn man z. B. Methylalkohol mit Schwefelsäure mischt, wodurch Methylschwefelsäure, $HCH_3 SO_4$, entsteht, und dann das Gemisch mit Methylalkohol destilliert:

$$HCH_3 SO_4 + CH_3 OH = H_3 CO CH_3 + H_2 SO_4.$$

Bei niedriger Temperatur verbindet sich Methyläther mit Salzsäure zu $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$; das Chlor läßt sich jedoch nicht durch Hydroxyl ersetzen.

Die analogen Schwefelverbindungen dagegen sind stabil. Das Methylsulfid entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf Kaliumsulfid:

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \rangle S = \begin{matrix} KJ \\ KJ \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle S,$$

und bildet mit Methyljodid die Verbindung

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle S \langle \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$$

in welcher der Schwefel vierwertig ist. Diese gibt mit Silberhydroxyd das Trimethyl-Sulfoniumhydroxyd $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle S \langle \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$, welches basische Eigenschaften zeigt.

Es wurden auch Jodoniumverbindungen hergestellt, in denen Jod dreiwertig ist, von diesen ist auch ein Hydroxyd mit basischen Eigenschaften bekannt.

Kapitel V.

Neutrale Oxyde. — Peroxyde. — Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle. — Über oxydierbare Substanzen. — Komplexe Oxyde. — Spinelle und ähnliche Verbindungen.

Alle chemischen Verbindungen zeigen in ihren Eigenschaften eine stufenweise Änderung. So gibt es z. B. einen allmählichen Übergang von den basischen Oxyden und Hydroxyden, die wir im letzten Kapitel betrachtet haben, zu den sauren Oxyden und Hydroxyden. Diesen Übergang bilden zwei Klassen von Verbindungen. Die erste enthält die Oxyde, die weder basisch noch sauer sind, und die zweite die Oxyde, die je nach den Umständen basisch oder sauer sein können. Wir wollen zunächst die neutralen Oxyde betrachten.

Peroxyde. — Es gibt von den Elementen der Kalium- wie auch der Kalziumgruppe Peroxyde. Natrium verbrennt an der Luft zu einem hellgelben Pulver, dem Natriumdioxyd, das die Formel Na_2O_2 hat. Das Kalium bildet das Tetroxyd K_2O_4. Beide Körper reagieren mit Wasser unter Sauerstoffabgabe. Fügt man jedoch sehr kaltes Wasser langsam hinzu, so daß sich die Temperatur nicht stark erhöht, so erhält man eine Lösung dieser Verbindungen. Die entsprechende Bariumverbindung entsteht, wenn Bariummonoxyd in Gegenwart von Luft unter Druck erhitzt wird (siehe S. 17). Diese Verbindung gibt mit Wasser ein Hydrat, wahrscheinlich $BaO=(OH)_2 \cdot 7\,H_2O$. Bei Behandlung mit Säuren entsteht Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2. Auf Zusatz der

theoretischen Menge Schwefelsäure bildet sich das fast unlösliche Bariumsulfat und eine nahezu reine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd:

$Ba\,O=(OH)_2$ aq $+$ $H_2\,SO_4$ aq $=$ $Ba\,SO_4 +$ $O=OH_2$ aq

Durch Destillation unter sehr niedrigem Druck kann dieser Körper gereinigt und in wasserfreiem Zustande erhalten werden. Er bildet dann eine viskose, farblose Flüssigkeit mit scharfem Geschmack.

Die Konstitution des Wasserstoffdioxyds, und daher auch der Dioxyde, von denen es abgeleitet ist, dürfte nicht ganz feststehen. Es ist unwahrscheinlich, daß Barium jemals vierwertig auftritt, viel wahrscheinlicher ist, daß der Sauerstoff diese Eigenschaft besitzt. Daher ist auch die Formel des Bariumdioxyds eher $Ba = O = O$ als $O = Ba = O$ und demzufolge die Formel des Wasserstoffsuperoxyds eher $O = OH_2$ als $HO = OH$ anzunehmen. Diese Verbindung dürfte eine schwache Säure sein, da Kalzium und Barium als hydrierte Dioxyde auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu den in Wasser suspendierten Hydroxyden gefällt werden. Diese Körper haben alle bleichende Kraft, da sie leicht das zweite Sauerstoffatom abgeben, welches durch Oxydation die gefärbten, unlöslichen Substanzen in farblose lösliche verwandelt.

Neutrale Oxyde, Gruppe I. — Die neutralen Oxyde sind zunächst Kohlenoxyd, CO, Stickoxydul, $N_2\,O$, und Stickoxyd, NO. Diese Körper sind alle gasförmig, bei niedriger Temperatur jedoch verdichten sie sich zu farblosen Flüssigkeiten, und bei noch niedrigeren Temperaturen werden sie fest und sind in diesem Zustande weiß.

Kohlenoxyd entsteht, wenn bei Verbrennung von Kohlenstoff nicht so viel Sauerstoff zur Verfügung steht, daß sich Kohlensäure bilden kann, oder auch, wenn Kohlendioxyd über rotglühende Kohlen geleitet wird. Es scheint, daß sich immer zunächst das Monoxyd bildet;

wenn z. B. Kohle in Sauerstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit verbrennt, so ist die Menge des Dioxyds im Verhältnis zum Monoxyd sehr gering. Es ist auch bekannt, daß ein Gemisch von Monoxyd mit Sauerstoff nicht zur Explosion gebracht werden kann, wenn Wasserdampf nicht zugegen ist. Läßt man aber, sobald nur die geringste Menge Feuchtigkeit anwesend ist, einen elektrischen Funken durch das Gemisch schlagen, so erfolgt die Vereinigung unter Explosion. Diese Erscheinung, welche durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$2\,CO + H_2O + O_2 = 2\,CO_2 + H_2O,$$

ist nicht leicht zu erklären. Vielleicht ist bei dem sehr niedrigen Drucke des Wasserdampfes dieses Molekül spurenweise ionisiert in $H^{\cdot}$ und OH', so daß dieses OH' an CO den Sauerstoff abgibt, und sich dann mit dem molekularen Sauerstoff zu einem Molekül Wasser vereinigt. Man fand, daß Sauerstoff und Wasserstoff sich beim Erhitzen miteinander vereinigen, auch wenn keine Feuchtigkeit zugegen ist. Phosphor und Schwefel verbinden sich bei Ausschluß von Feuchtigkeit nur schwer mit Sauerstoff. In feuchter Luft verbrennt Kohlenoxyd mit blauer Flamme. Es ist in Wasser fast unlöslich und wirkt nicht auf dasselbe ein.

Es gibt auch noch andere Methoden der Herstellung von Kohlenoxyd. Es entsteht z. B., wenn der Ameisensäure Wasser entzogen wird, indem man tropfenweise heiße konzentrierte Schwefelsäure zusetzt:

$$HC(=O)-OH + H_2SO_4 = CO + H_2SO_4 \cdot H_2O.$$

Ferner bildet es sich auch bei Erhitzen eines Gemisches von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure:

$$\begin{matrix} CO\,OH \\ | \\ CO\,OH \end{matrix} + H_2SO_4 = CO + CO_2 + H_2SO_4 \cdot H_2O.$$

Das Kohlendioxyd wird von dem Monoxyd getrennt, indem man das Gasgemisch durch eine Ätznatronlösung leitet, welche nur das Kohlendioxyd, aber nicht das Monoxyd zurückhält. Schließlich entsteht noch Kohlenmonoxyd, wenn ein Gemisch von Ferrozyankalium mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird:

$$K_4 Fe(CN)_6 + 6\,H_2 SO_4 + 6\,H_2 O$$
$$= 2\,K_2 SO_4 + Fe SO_4 + 3\,(NH_4)_2 SO_4 + 6\,CO.$$

Bei dieser Umsetzung kann man annehmen, daß sich zunächst Zyanwasserstoffsäure bildet und diese mit Wasser unter Bildung von Ammoniak und Kohlenoxyd reagiert:

$$H CN + H_2 O = NH_3 + CO,$$

das Ammoniak verbindet sich dann mit der Schwefelsäure.

Leitet man Kohlenoxyd über fein verteiltes metallisches Nickel oder Eisen, welches durch Reduktion der entsprechenden Oxyde hergestellt wurde, so entstehen flüchtige Verbindungen, welche die Formeln $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_5$ haben. Wenn die letztere dem Licht ausgesetzt wird, so entstehen goldfarbene Kristalle, welche die Formel $Fe_2(CO)_7$ haben. Das Nickelkarbonyl siedet bei 43 °, das Eisenpentakarbonyl bei 103 °. Das Di-ferro-heptakarbonyl zersetzt sich schon bei mäßiger Erhitzung. Die anderen beiden Karbonyle zersetzen sich bei 180 ° in Metall und Kohlenoxyd, indem sich das Metall an der heißen Oberfläche als Spiegel niederschlägt.

Stickoxydul, $N_2 O$, erhält man am leichtesten durch Erhitzen des Ammoniumnitrats $NH_4 NO_3$, nach der Gleichung:

$$NH_4 NO_3 = N_2 O + 2\,H_2 O.$$

In Wasser ist es etwas löslich und wird am besten so aufgefangen, daß man es auf den Boden einer Flasche leitet und so aus dieser die Luft verdrängt. Die wässerige

Lösung dieses Gases schmeckt süßlich; wenn es eingeatmet wird, ruft es Bewußtlosigkeit hervor, deshalb wird es von den Zahnärzten häufig als Anästhetikum verwendet. Bei manchen Personen ruft das Einatmen einer Mischung dieses Gases mit Luft Heiterkeit hervor, deshalb hat es den Namen „Lachgas“ erhalten. Diese Verbindung ist endothermisch, durch einen plötzlichen Stoß explodiert sie mit Heftigkeit. Man kann sich vorstellen, daß durch den Stoß einige Moleküle zersetzt werden, hierdurch entsteht Hitze, durch welche die benachbarten Moleküle ebenfalls zersetzt werden, so pflanzt sich die Explosion mit großer Geschwindigkeit durch das ganze Gas fort. Die Produkte der Zersetzung sind Stickstoff und Sauerstoff. Ein Licht brennt in Stickoxydul, denn die Temperatur der Flamme ist genügend hoch, um das Gas zu zersetzen, so wird die Verbrennung unterhalten, wie in verdünntem Sauerstoff. Obwohl das Stickoxydul weder mit Wasser, noch mit Basen reagiert, wird es doch als Anhydrid der untersalpetrigen Säure angesehen, aus deren Lösung es durch Erhitzen in Freiheit gesetzt wird:

$$\begin{matrix} N-OH \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \Big\rangle O + H_2O.$$

Da aus dem Stickoxydul mit Wasser weder Ammoniumnitrit, noch auch untersalpetrige Säure gebildet werden kann, nennt man seine Darstellung durch Erhitzen dieser Verbindungen eine „irreversible Reaktion“.

Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle. — Das Produkt, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metall entsteht, ist verschieden, je nach dem Metall, nach der Konzentration der Säure und der Temperatur. In wässeriger Lösung ist die Säure mehr oder weniger ionisiert, die Ionen sind $H^{\cdot}$ und NO_3'. Wird ein Metall, dessen Ionen stark elektropositiv sind, in Berührung mit diesen Salpetersäureionen gebracht, so

geben die Wasserstoffionen ihre Ladung an das nicht ionisierte Metall ab, welches in Lösung geht, während der Wasserstoff entweicht. Dies ist z. B. der Fall, wenn Salpetersäure auf Magnesium einwirkt und theoretisch auch, wenn sie mit Aluminium, Mangan, Zink, Kadmium, Eisen, Kobalt und Nickel reagiert, denn alle diese Metalle sind im ionisierten Zustand elektropositiver als Wasserstoff, und zwar in der gegebenen Reihenfolge, nämlich Magnesium am stärksten, Nickel am schwächsten. Man kann dies eine normale Reaktion der Säuren auf Metalle nennen und durch die Gleichung veranschaulichen:

$$M + 2\,H' = M'' + H_2.$$

Gleichzeitig mit dieser Reaktion findet aber noch eine andere statt, indem die Salpetersäureionen „reduziert", d. h. sauerstoffärmer werden. Wir wollen hierfür einige Beispiele anführen.

Wenn Silber von Salpetersäure gelöst wird, bildet sich Stickstoffdioxyd, NO_2, welches teilweise gasförmig entweicht. Die reagierenden Substanzen sind Ag, $\begin{matrix} H' \\ H' \end{matrix}$ und $\begin{matrix} NO_3' \\ NO_3' \end{matrix}$. Eine dieser NO_3'-Gruppen verliert Sauerstoff und geht in elektrisch neutrales NO_2 über, während das Sauerstoffion, O'', sich mit zwei Wasserstoffionen unter Bildung von nicht ionisiertem Wasser, H_2O, vereinigt. Hierdurch bleibt in der Lösung eine negativ geladene Nitratgruppe ohne ein dazugehöriges positiv geladenes Ion und noch eine freie Ladung der zersetzten Nitratgruppe. Daher geht 1 Atom Silber als positiv geladenes Ion in Lösung und stellt so das elektrische Gleichgewicht in der Lösung wieder her.

Bei einer weniger konzentrierten Säure verlieren die Nitrationen zwei Sauerstoffatome; es sind mithin einschließlich dem ursprünglich an die NO_3'-Gruppe gebundenen drei negative Elektronen erforderlich, daher

müssen drei positive Elektronen von 3 Atomen Silber, welche in Lösung gehen, aufgenommen werden:

$$3\,Ag + 4\,H^{\cdot} + 4\,NO_3' = NO + 2\,H_2O + 3\,Ag^{\cdot} + 3\,NO_3'.$$

Das elektrische Gleichgewicht ist also nicht gestört, obwohl ein negatives und ein positives Elektron verschwunden ist. Bei Metallen, welche Kationen von höherem Potential bilden, geht die Reduktion des Nitrations noch weiter, indem Stickoxydul, N_2O, Stickstoff und sogar Ammoniak gebildet werden. Die relative Menge dieser Produkte hängt von dem Metall, von der Konzentration und der Temperatur ab. Je niedriger die Temperatur, je geringer die Konzentration ist, und je höher das Metall in der elektronegativen Reihe steht, um so größer ist die Reduktion. Die Gleichungen lauten:

$$4\,\overset{''}{M} + 10\,H^{\cdot} + 10\,NO_3' = N_2O + 5\,H_2O + 4\,M^{\cdot\cdot} + 8\,NO_3',$$

$$5\,\overset{''}{M} + 12\,H^{\cdot} + 12\,NO_3' = N_2 + 6\,H_2O + 5\,M^{\cdot\cdot} + 10\,NO_3',$$

$$4\,\overset{''}{M} + 10\,H^{\cdot} + 10\,NO_3' = NH_4^{\cdot} + 4\,M^{\cdot\cdot} + 9\,NO_3' + 3\,H_2O.$$

Alle diese Umsetzungen können gleichzeitig nebeneinander eintreten.

Kupfer mit mäßig konzentrierter Salpetersäure gibt fast reines Stickoxyd; wendet man eine konzentriertere Säure an, so entsteht ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. Bei Anwendung von Zink oder Magnesium und sehr verdünnter Säure bildet sich hauptsächlich Stickoxydul, Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniumnitrat.

Oxydation vermittelst Salpetersäure. — Eine gleichartige Reaktion findet statt, wenn ein Element, welches seine Valenz, d. h. die Zahl der mit einem ionisierten Atom desselben vereinigten Elektronen, verändern kann, im ionisierten Zustand mit Salpetersäure

behandelt wird. Das Ferroion, $Fe^{\cdot\cdot}$ z. B., verwandelt sich durch Behandlung mit Salpetersäure bei 100 ° in Ferriion, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, während Stickoxyd entsteht:

$$3\,Fe^{\cdot\cdot} + 6\,R' + 4\,H^{\cdot} + 4\,NO_3' = NO + 2\,H_2O + 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,NO_3' + 6\,R';$$

R' bezeichnet ein einwertiges Anion. Solche Operationen nennt man gewöhnlich „Oxydationen auf nassem Wege".

Stickoxyd ist ein farbloses Gas, welches in Wasser sehr wenig löslich ist. Mit Sauerstoff verbindet es sich, falls nicht die Feuchtigkeit völlig abgeschlossen ist, zu Stickstoffdioxyd NO_2, vermischt mit Spuren von N_2O_3, Salpetrigsäureanhydrid. Bei genügend tiefer Temperatur verdichtet sich das Stickoxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei noch niedriger Temperatur zu einer weißen Masse erstarrt.

Salpetrigsäureanhydrid gehört, genau genommen, zur Klasse der säurebildenden Oxyde, seine Formel ist N_2O_3. Wenn Stickoxyd und Dioxyd gemischt werden, so bilden sich nur sehr geringe Mengen N_2O_3. Dies beruht darauf, daß sich diese Verbindung im gasförmigen Zustand fast vollständig in NO und NO_2 zersetzt. Kühlt man dagegen ein solches Gemisch ab, so verdichtet es sich zu einer blauen Flüssigkeit, welche die Formel N_2O_3 hat. Diese Verbindung wird später behandelt werden.

Stickstoffdioxyd bildet, bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft gemischt, ein orangefarbenes Gas. Im reinen Zustand verdichtet es sich zu einer orangeroten Flüssigkeit, welche bei 22 ° siedet und bei — 10 ° zu einer farblosen Masse erstarrt. Das Molekulargewicht der Flüssigkeit entspricht der Formel N_2O_4, auch das Gas besteht bei Temperaturen, die nicht hoch über dem Siedepunkt liegen, hauptsächlich aus dieser Substanz. Die Farbe des Gases wird mit steigender Temperatur immer dunkler, bei 140 ° ist dasselbe dunkelrot und besteht nur aus NO_2. Erhöht man die Temperatur weiter, so zersetzt

sich NO_2 in die Körper, aus denen es sich bildete, in $2\,NO$ und O_2. Bei 600 ° ist die Zersetzung vollkommen. Sinkt die Temperatur, so verläuft die Reaktion in umgekehrter Richtung.

Neutrale Oxyde, II. Gruppe. — Diese Gruppe umfaßt die Oxyde, die als neutrale Oxyde bezeichnet werden können, da sie sowohl basisch, als auch sauer reagieren, je nachdem sie mit einer Säure oder einer Base behandelt werden. Ihre Hydroxyde können zu derselben Klasse gerechnet werden. Ein derartiger Fall wurde schon auf Seite 88 erwähnt; dort wurde gezeigt, daß Aluminiumhydroxyd bei Behandlung mit Säuren Salze des Aluminiums, mit Basen Aluminate bildet.

Komplexe Oxyde. — Die Molekularformel solcher Oxyde ist wahrscheinlich komplexer, als gewöhnlich angenommen wird. Aluminiumoxyd z. B. hat sicherlich ein komplexeres Molekül, als der Formel Al_2O_3 entspricht, jedenfalls Al_4O_6 oder Al_6O_9, wir haben jedoch kein Mittel, die Größe des Moleküls zu bestimmen. Die Vermutung, daß diese Oxyde komplex sind, gründet sich auf deren außerordentlich hohe Schmelz- und Siedepunkte. Es ist eine bekannte Tatsache, daß das Molekulargewicht von Verbindungen um so größer ist, je höher der Siedepunkt liegt. Am besten kann man dies bei den Kohlenstoffverbindungen wahrnehmen, wo eine „Polymerie“ nicht selten ist, d. h. es gibt da Verbindungen mit derselben prozentualen Zusammensetzung, von denen die höher molekularen Verbindungen ein Vielfaches der niedrigen sind. Wir kennen eine Serie von Kohlenwasserstoffen, deren erstes Glied Äthylen, C_2H_4, ist, deren weitere Glieder C_4H_8, C_6H_{12}, C_8H_{16}, $C_{10}H_{20}$ usw. ebenfalls bekannt sind, und deren Siedepunkte sich mit dem Molekulargewicht erhöhen. Die Chloride der Elemente sind in der Regel leicht flüchtig und haben einen niedrigen Schmelzpunkt. Bei den Verbindungen, bei

welchen das Chlorid und Oxyd eine einfache Molekularformel haben, wie z. B. Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 und -dioxyd CO_2, hat das Chlorid immer einen höheren Siedepunkt als das Oxyd. Hieraus müßte also folgen, daß die Oxyde der Metalle, falls sie eine einfache Molekularformel hätten, wie die Chloride, dann auch flüchtiger sein müßten, als diese; da dies aber nicht der Fall ist, können wir annehmen, daß die Oxyde ein komplexeres Molekül haben, als gewöhnlich durch die Formel ausgedrückt wird. Diese Frage wird bei Gelegenheit genauer besprochen werden.

Zu den Oxyden und Hydroxyden, welche die Fähigkeit haben, sauer oder basisch zu reagieren, gehört Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, welches sich in einer konzentrierten Kaliumhydroxydlösung mit dunkelblauer Farbe löst. Zink- und Kadmiumhydroxyd lösen sich auch in überschüssigem Alkali. Das Natriumzinkat kann durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden und fällt in weißen Nadeln aus, welche die Formel

$$Na_2 ZnO_2 \cdot 8\, H_2O$$

haben. Aluminiumhydroxyd löst sich in Alkali unter Bildung eines Aluminats, $MAlO_2$. Zinn- und Bleihydroxydul, $Sn(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$, lösen sich ebenfalls in Alkali und bilden Verbindungen, die zweifellos den Zinkaten analog sind. Die Oxydulhydrate des Chroms, Eisens, Mangans, Kobalts und Nickels sind nicht in dieser Weise löslich. Chromihydroxyd dagegen ist in Soda löslich und bildet eine Verbindung, die dem Natriumaluminat analog ist; im Gegensatz zu diesem wird aber beim Kochen der Lösung Chromhydroxyd niedergeschlagen.

Solche Verbindungen sind häufig in Wasser unlöslich, wenn sie kein Natrium oder Kalium enthalten, und können dann nicht durch Einwirkung der Hydroxyde aufeinander dargestellt werden. Die Oxyde vereinigen

sich im trockenen Zustand beim Erhitzen miteinander. Auch wenn derartige Verbindungen sich durch Wasser zersetzen (Hydrolyse), ist es vorteilhaft, sie durch Erhitzen der Oxyde oder Karbonate herzustellen.

Spinelle. — In dieser Weise wird eine große Zahl von Verbindungen, die den Aluminaten analog sind, hergestellt, viele finden sich auch in der Natur als Minerale. Zu dieser Klasse gehören die „Spinelle", welche nach dem in der Natur vorkommenden Magnesiumaluminat, dem eigentlichen Spinell, so genannt werden. Man kann solche Körper als eine Verbindung von Oxyden ansehen, welche der allgemeinen Formel $M_2O_3 \cdot MO$ entsprechen. Sie lassen sich darstellen durch Erhitzen des Sesquioxyds (man bezeichnet mit diesem Namen Oxyde, bei denen sich Metall zu Sauerstoff, wie 1 : 1,5 oder richtiger wie 2 : 3 verhält) mit dem Monoxyd. Alle Spinelle kristallisieren in regulären Oktaedern, sie sind also miteinander „isomorph". Wenn man sie als Aluminate ansieht, entsprechend $NaAlO_2$, so muß man ihre Formel $\overset{\prime\prime}{M}(MO_2)_2$ schreiben. Zu dieser Klasse gehört der eigentliche Spinell, $Mg(AlO_2)_2$, Franklinit, $Zn(FeO_2)_2$, Chrysoberyll, $Be(AlO_2)_2$ und Chromit oder „Chromeisenerz", $Fe(CrO_2)_2$. Es ist aber nicht nötig, daß in einem Spinell zwei verschiedene Metalle enthalten sind, es kann auch ein Metall, welches in zwei Formen, z. B. zwei- und dreiwertig, auftreten kann, solche Verbindungen bilden. Hierzu gehört der Magnetit oder „Magneteisenerz", $\overset{\prime\prime}{Fe}(\overset{\prime\prime\prime}{Fe}O_2)_2$ und der Hausmannit, $\overset{\prime\prime}{Mn}(\overset{\prime\prime\prime}{Mn}O_2)_2$, das erste Atom Eisen oder Mangan ist zweiwertig, wie Magnesium, das zweite dreiwertig, wie Aluminium.

Aus der Analogie zu schließen, dürfte es daher nicht unwahrscheinlich sein, daß die in der Natur vorkommenden Oxyde, z. B. Aluminiumoxyd (Korund, Rubin, Saphir) und Eisensesquioxyd (Hämatit) in

Wirklichkeit ein Aluminiumaluminat, $Al(AlO_2)_3$, und ein Ferriferrit, $Fe(FeO_2)_3$, sind.

Man untersucht ein Salz auf Zink und Aluminium gewöhnlich in der Weise, daß man es vermittelst eines Lötrohres mit Kobaltnitrat erhitzt. Ist die Farbe der Schmelze grün, so ist Zink zugegen, welches sich mit dem Kobalt wahrscheinlich zu einem Kobaltzinkat $Co(ZnO_2)$ verbunden hat; bei Gegenwart von Aluminium ist die Farbe blau infolge Bildung einer ähnlichen Verbindung $Co(AlO_2)_2$.

Wird Blei bei Gegenwart von Luft auf Rotglut erhitzt, so ist das erste Oxydationsprodukt Bleiglätte, PbO. Setzt man dann die Erhitzung fort, indem man die Temperatur vorsichtig steigert, so wird die gelbe Bleiglätte rot, es bildet sich Mennige oder „rotes Bleioxyd“ Pb_3O_4. Behandelt man diese Verbindung mit verdünnter Salpetersäure, so geht Bleinitrat in Lösung, während Bleidioxyd als Hydrat unlöslich zurückbleibt. Mennige kann daher als eine Verbindung zweier Moleküle Monoxyd und eines Moleküls Dioxyd aufgefaßt werden, $2\,PbO + PbO_2$. Das erstere reagiert mit Salpetersäure unter Bildung von Nitrat, während das letztere zurückbleibt. Beim Erhitzen des Dioxydes mit Ätzkali löst es sich auf, indem ein Kaliumplumbat gebildet wird, K_2PbO_3. Mennige kann ebenfalls als ein basisches Plumbat aufgefaßt werden, und zwar des Bleis selbst:

$$O\left\langle\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Pb}\\ \overset{\prime\prime}{Pb}\end{matrix}\right\rangle\overset{\mathrm{IV}}{(PbO_3)}.$$

Diese Verbindung ist „basisch“, weil die zuerst geschriebenen Bleiatome teilweise als Salz, teilweise als Oxyd vorhanden sind; sie sind zweiwertig, während das zweite Bleiatom vierwertig ist.

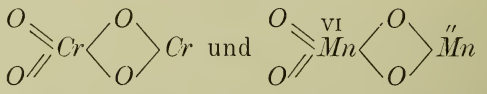
Man kann auch von diesem Gesichtspunkte aus Stickstoffdioxyd, N_2O_4, als Nitrosylnitrat $O = N - NO_3$ ansehen,

jedoch widerspricht seine leichte Zersetzbarkeit in NO_2 dieser Anschauung. Die Verbindungen des Antimons und Wismuts, welche die Formeln Sb_2O_4 und Bi_2O_4 haben, kann man ebenso in folgender Weise formulieren:

$$O = Sb(SbO_3) \text{ und } O = Bi(BiO_3).$$

Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich jedoch nicht beweisen.

Mangan und Chrom bilden auch „Dioxyde“, denen man gewöhnlich die einfachen Formeln MnO_2 und CrO_2 zuschreibt, man könnte sie aber auch



schreiben. Man müßte sie dann als Chromoxydulchromat und Manganoxydulmanganat bezeichnen. Solche Auffassungen müssen wohl als etwas spekulativ angesehen werden, sicher ist jedoch, daß diesen Körpern komplexere Formeln zukommen als man gewöhnlich schreibt. Die erstere dieser beiden oben erwähnten Verbindungen ist ein braunes Pulver, das durch Einwirkung von Stickoxyd auf ein Chromat entsteht, die letztere scheidet sich bei Oxydation eines Manganosalzes ab. Sie wird am besten als Hydrat durch Einwirkung eines Hypobromites auf ein Manganosalz hergestellt:

$$MnCl_2\,\text{aq} + NaOBr\,\text{aq} + 2\,NaOH\,\text{aq}$$
$$= O = Mn(OH)_2 + NaBr\,\text{aq} + 2\,NaCl\,\text{aq}.$$

Im wasserfreien Zustande ist diese Verbindung ein weit verbreitetes, schwarzes Mineral, welches Pyrolusit genannt wird. Es mag hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß Chlor gewöhnlich durch Erhitzen dieses Minerals mit verdünnter Salzsäure hergestellt wird. Wird dieses letztere für sich allein erhitzt, so gibt es Sauerstoff ab und verwandelt sich in ein braunes Pulver, Mn_3O_4, welches als Spinell, nämlich $(O = Mn — O)_2 = Mn$, formuliert werden kann.

Bevor wir dieses Kapitel über neutrale Oxyde schließen, mag noch erwähnt werden, daß es einige Oxyde gibt, die im allgemeinen als schwache Basen reagieren, jedoch in Gegenwart von starken Basen, wie Ätznatron oder -kali, auch die Eigenschaften einer schwachen Säure zeigen können. Hierzu gehören Goldoxyd, ferner die Oxyde der zur Platingruppe gehörigen Metalle und die des Titans, Zirkons und Thoriums. Die Chloride dieser Elemente sind in Wasser löslich, ebenso auch die Sulfate und Nitrate der drei letztgenannten. Die Sulfate des Goldes und Platins dagegen werden durch Wasser hydrolysiert, es bilden sich die Oxyde und Schwefelsäure:

$$Pt(SO_4)_2 + 2\,HOH = PtO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Die Salze dieser Elemente geben bei Behandlung mit Soda keinen Niederschlag, denn sie lösen sich in Alkali. Es bilden sich nichtdefinierte Verbindungen, von denen man jedoch annehmen kann, daß sie Aurate $MAuO_2$ aq oder Platinate, Titanate, Zirkonate oder Thorate, $MPtO_3$ aq usw. enthalten. Eisen- und Kalziumtitanat kommt in der Natur vor. $FeTiO_3$ wird Ilmenit und $CaTiO_3$, Perowskit genannt. Das erstere ist mit dem natürlich vorkommenden Eisenoxyd isomorph und ist als „Titaneisenerz“ bekannt. Dieses Erz ist die verbreitetste Titanverbindung.

Kapitel VI.

Anhydride. — Säuren und Salze. — Basische Chloride und Säurechloride. — Borate. — Karbonate und Thiokarbonate. — Andere kohlenstoffhaltige Säuren und deren Salze mit Alkoholradikalen. — Kieselsäuren und Silikate.

Basische Salze. — Es gibt viele Verbindungen, welche gleichzeitig Chlorid und Oxyd, oder Chlorid und Hydroxyd sind. Diese Verbindungen werden basische Chloride genannt, wenn das mit Chlor und Sauerstoff verbundene Element auch ein basisches Oxyd bilden kann. Ebenso gibt es basische Bromide und Jodide. Wenn z. B. Zinkoxyd mit Zinkchlorid erwärmt wird, so bilden sich Oxychloride, deren einfachstes Beispiel das *Cl-Zn-O-Zn-Cl* ist. Dampft man eine Aluminiumchloridlösung ein, so wird das Chlor allmählich durch Hydroxyl ersetzt, indem sich nacheinander $Cl_2 = Al(OH)$, $Cl-Al = (OH)_2$ und schließlich $Al(OH)_3$ bilden. Bei der für die Bildung dieses letztgenannten Körpers erforderlichen Temperatur würde jedoch wahrscheinlich das wasserärmere Hydroxyd $O = AlOH$, anstatt des Trihydroxydes entstehen. Wir werden später sehen können, daß in basischen Salzen auch andere Gruppen an die Stelle des Chlors treten können.

Säurechloride. — Außer den eben erwähnten Verbindungen gibt es noch eine Klasse von Doppelverbindungen, Oxychloriden, welche meist leicht flüchtig sind, deren Molekulargewicht daher bekannt ist. Dies

sind die sogen. „Säurechloride“, d. h. Oxychloride von Elementen, welche Säuren bilden. Sie stehen insofern in Beziehung zu den Säuren, daß sie Säuren bilden, wenn ihr Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird. Es wird daher ratsam sein, sie mit den Säuren, zu denen sie gehören, zusammen zu betrachten.

Eine allgemeine Erklärung der Natur der Säuren wurde schon gelegentlich der Beschreibung der Hydrooxyde des Zinks und des Aluminiums gegeben. In der Regel sind Säuren kondensierte Hydroxyde, d. h. sie sind Hydroxyde, welche durch Wasserverlust teils Oxyde, teils Hydroxyde geworden sind. Sie besitzen auch die Eigenschaft, in ein oder mehrere Wasserstoffionen und ein elektronegativ geladenes Radikal ionisiert zu werden. Dem periodischen System folgend, ist nach den schwach sauren Hydroxyden des Zinks und Aluminiums zunächst das Borhydroxyd zu erwähnen.

Borate. — Das Wasser einiger Seen Kaliforniens hinterläßt beim Eindampfen Kristalle der Formel

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O,$$

einer Verbindung, welche Borax genannt wird. Dieses Salz ist kristallisiert, weiß und löst sich in heißem Wasser leicht, in kaltem nur sehr wenig. Beim Mischen der Boraxlösung mit Schwefelsäure scheiden sich perlmutterartige Schuppen ab, die die Formel $B(OH)_3$ oder, wenn man wie gewöhnlich die Wasserstoffatome der Säure zuerst schreibt, H_3BO_3 haben. Die Borsäure verdient fast nicht den Namen einer Säure; in wässeriger Lösung ist sie fast gar nicht ionisiert. Mit Wasserdampf gemischt, strömt diese Säure in Toskana und den Liparischen Inseln aus Erdhöhlen hervor. Diese Dämpfe werden Soffioni genannt. Die Borsäure läßt sich in dem Dampf leicht nachweisen; denn sie färbt die Flamme, die in den Dampf gehalten wird, grün. Beim Erhitzen auf 100 ° verliert sie Wasser und wird in Metaborsäure $O=B-OH$, eine glasartige

Substanz, übergeführt. Bei Rotglut geht die Säure in Boroxyd B_2O_3 über, welches ein durchsichtiges farbloses Glas ist. Seine Konstitution ist $O{=}B-O-B{=}O$.

Die Borate der Alkalien werden durch Vereinigung von Borsäure mit den Hydroxyden der Alkalimetalle hergestellt. Obwohl in einer wässerigen Borsäurelösung nur sehr wenig Wasserstoffionen vorhanden sind, sind sie doch in ausreichender Menge da, um mit den Hydroxylionen des Alkalis Wasser bilden zu können:

$$H^{\cdot}{}_3BO_3''' \text{ aq} + 3\,Na^{\cdot}OH' \text{ aq} = Na^{\cdot}{}_3BO_3''' \text{ aq} + 3\,H_2O.$$

Diese Säure ist jedoch so wenig ionisiert, daß die Ionen des Wassers, welches, wie erwähnt, nur in außerordentlich geringem Maße ionisiert ist, doch im Verhältnis zu den Säureionen genügend zahlreich sind, so daß die oben angegebene Gleichung auch umgekehrt verlaufen kann. Beim Lösen von Borax in Wasser wird dieses Salz hydrolysiert, d. h. durch die Wasserstoff- und Hydroxylionen des Wassers in nichtionisierte Borsäure und Ätznatron übergeführt, welches, wie gewöhnlich, in hohem Maße ionisiert ist. Man kann daher das Natrium im Borax bestimmen, indem man eine starke Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Gehalt hinzufügt, gerade als ob keine Borsäure zugegen wäre; als Indikator benutzt man Methylorange (siehe Seite 93). Wenn man 36,5 g ($H=1$, $Cl=35{,}5$) Salzsäure in einem Liter Wasser löst (eine solche Lösung wird „Normallösung“ genannt) und dazu eine Lösung von 191 g kristallisiertem Borax in einem Liter Wasser

($^1/_2\,[Na_2 = 46 + B_4 = 44 + O_7 = 112 + 10\,H_2O = 180]$)

(zusammen $^1/_2$ von 382) mischt, so reagiert das Gemisch neutral gegen Methylorange.

Geschmolzener Borax hat die Eigenschaft, Metalloxyde unter Bildung komplexer Borate zu lösen. Einige dieser Verbindungen sind gefärbt, so daß man mit Hilfe derartiger Schmelzen die Gegenwart gewisser

Metalle nachweisen kann. So färbt Kupfer blau, Silber gelb, Chrom grün, Eisenoxyd gelb, Eisenoxydul flaschengrün, Mangan beim Erhitzen in der Oxydationsflamme amethystfarben, Kobalt blau und Nickel rötlich. Borax wird auch beim Löten leicht oxydierbarer Metalle, wie Eisen, Kupfer oder Messing verwendet, es entfernt die Oxydschicht, welche die Berührung und Vereinigung des Lötmittels mit dem Metall verhindert. Borax und Borsäure haben in hohem Maße antiseptische Eigenschaften und werden zur Konservierung von Eiern, Milch und anderen animalischen oder pflanzlichen Stoffen verwendet.

Karbonate und Thiokarbonate. — Die Karbonate und Thiokarbonate sind Derivate des Kohlendioxyds (oder richtiger des Kohlenstoffoxyhydroxyds, gewöhnlich Kohlensäure genannt) und des Schwefelkohlenstoffs. Der Kohlenstoff ist vierwertig, deshalb wäre die dem Kohlenstofftetrachlorid analoge Verbindung das Tetrahydroxyd $C(OH)_4$. Dieser Körper ist jedoch nicht beständig, und auch das erste Anhydrid desselben, $O=C(OH)_2$, ist nur in wässerigen Lösungen bekannt. Dagegen ist das Karbonylchlorid $O=CCl_2$ beständig, es bildet sich durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor, wenn ein Gemisch dieser beiden Gase dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Früher bezeichnete man dieses Gas als „Phosgengas“; der Name bedeutet „durch Licht erzeugt“. Bequemer stellt man jedoch diesen Körper dar, wenn man das Gemisch der beiden Gase über rotglühende Tierkohle leitet. Das Karbonylchlorid kann zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei 8,4 ° siedet. Durch Wasser wird es sofort zersetzt:

$$O=CCl_2 + 2\,HOH = O=C(OH)_2 + 2\,HCl;$$

wenn genügend Wasser vorhanden ist, so kann die Kohlensäure darin gelöst bleiben. Die Existenz des Oxychlorids bestätigt die Richtigkeit der für die Kohlensäure angenommenen Formel.

Kohlensäure ist eine sehr leicht zersetzliche Substanz. Im freien Zustande spaltet sie sich, falls nicht viel Wasser zugegen ist, in das Anhydrid CO_2 und Wasser:

$$O{=}C(OH)_2 = CO_2 + H_2O.$$

Das Anhydrid ist ein farbloses Gas, das bei etwa — 80 ° fest wird und nur unter Druck verflüssigt werden kann. Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid stellt man durch Erhitzen von Karbonaten mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle dar, wodurch sich die entsprechenden Oxyde bilden und Kohlendioxyd entweicht. Es entsteht auch durch Verbrennung von Kohlenstoff oder Kohlenoxyd, wenn überschüssiger Sauerstoff zugegen ist. Endlich bildet es sich auch in großen Mengen beim Gärungsprozeß. Glukose oder Traubenzucker, welche entweder durch Hydrolyse von Stärke oder durch Extraktion aus Früchten, wie z. B. Weinbeeren, erhalten wird, zersetzt sich in verdünnten wässerigen Lösungen in Gegenwart von Hefe, einem pflanzlichen Organismus, in Äthylalkohol und Kohlendioxyd

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2.$$

Da das Kohlendioxyd schwerer ist als Luft, sammelt es sich in den Gärbottichen an. Es wird häufig aufgefangen und komprimiert, bis es flüssig ist. Wenn die Flüssigkeit unter normalen Druck gebracht wird, wird sie infolge der starken Ausdehnung fest und bildet eine schneeige Masse, welche zur Erzeugung niederer Temperaturen verwendet wird.

Eine Lösung von Kohlensäureanhydrid in Wasser enthält Kohlensäure $O{=}C(OH)_2$, welche infolge der geringen Ionisation eine schwache Säure ist. Es ist wahrscheinlich, daß in einer Lösung von Kohlensäure flüssiges Kohlendioxyd enthalten ist, welches mit dem Wasser nur vermischt, aber nicht an dasselbe chemisch gebunden ist. Kohlensäure reagiert mit den Hydroxyden des Natriums, Kaliums, Kalziums oder Bariums unter Bildung von Karbonaten:

H'_2CO_3'' aq + 2 $Na'OH'$ aq = Na'_2CO_3'' aq + 2 H_2O,
H'_2CO_3'' aq + $Ca''(OH)'_2$ aq = $CaCO_3$ + 2 H_2O.

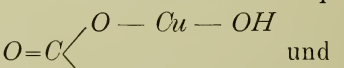
Bei diesen Umsetzungen reagiert nur der ionisierte Teil der Säure, indem sich Karbonat und Wasser bildet. Sind dadurch die Ionen aus der Lösung entfernt worden, so werden neue Mengen ionisiert, damit das Gleichgewicht erhalten bleibt. Diese treten auch in Reaktion, und so fort, bis die Umsetzung beendigt ist. Beim Eindampfen der Alkalikarbonatlösung scheidet sich ein weißes kristallisiertes Salz ab. Das wasserhaltige Natriumkarbonat, Na_2CO_3 + 10 H_2O, ist die gewöhnliche Waschsoda. Alle Karbonate mit Ausnahme der zur Lithiumgruppe gehörigen sind in Wasser unlöslich, sie werden daher durch Zusatz einer Natriumkarbonatlösung zu einer ionisierten Lösung anderer Metalle niedergeschlagen. Dies sind flockige Niederschläge, welche gewöhnlich die Farbe der Metallionen haben. Kupferkarbonat ist blau, das des Eisenoxyduls grün, des Kobalts rosa usw. Mit Ausnahme der Karbonate der zur Natrium- oder Kalziumgruppe gehörigen Metalle sind alle in der oben erwähnten Weise dargestellten Karbonate „basisch“, d. h. sie sind teils Hydroxyde, teils Karbonate. Kupferkarbonat kann z. B. in folgender Weise formuliert werden:

$$O = C \begin{cases} O - Cu - OH \\ O - Cu - OH. \end{cases}$$

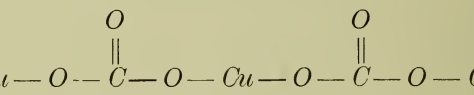
Das Kupfer ist also einerseits an den Sauerstoff des Kohlensäurerestes und andererseits an das Hydroxyl gebunden. Die als „Bleiweiß“ bekannte Anstrichfarbe ist basisches Bleikarbonat, dessen Formel komplexer ist als das oben gegebene Beispiel:

$$\left.\begin{matrix} HO - Pb - O - (CO) - O \\ HO - Pb - O - (CO) - O \end{matrix}\right\rangle Pb.$$

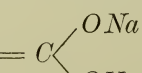
Natürliche Karbonate. — In der Natur finden sich viele Karbonate, und zwar einige in großen Mengen. Hierzu gehören Kalkspat, Arragonit, Kalkstein, Kreide und Marmor, welche alle Kalziumkarbonat sind. Ferner Strontianit, $SrCO_3$, Witherit, $BaCO_3$, Spateisenstein, $FeCO_3$, welcher auch Toneisenstein genannt wird, wenn er mit Ton gemengt vorkommt, und Kohleneisenstein, wenn er mit Schiefer gemischt ist. Der Magnesit ist $MgCO_3$, Dolomit ein Gemisch von Magnesium- und Kalziumkarbonat, Galmei, $ZnCO_3$, und Cerussit, $PbCO_3$. Malachit und Azurit sind basische Kupferkarbonate,

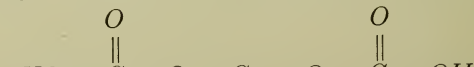


und



Wir sehen hier wieder, daß die Karbonate schwacher Basen, wie es die Hydroxyde der meisten Metalle sind, dazu neigen, basisch, d. h. hydrolysiert zu werden. Deshalb erhält man durch Zusatz eines löslichen Karbonates zu einem Salz solcher Metalle Niederschläge, welche basische und nicht normale Karbonate sind.

„Saure" Karbonate. — Der Name „saures Karbonat" wird für Verbindungen angewandt, welche Doppelkarbonate des Wasserstoffes und eines Metalles sind. Solche Körper werden nach dem Verfahren dargestellt, welches immer für die Herstellung von Doppelsalzen verwendet wird, nämlich durch Mischung. Wasserstoffnatriumkarbonat,  , die entsprechende Kaliumverbindung, Wasserstoffkalziumkarbonat



ein Eisenoxydulkarbonat von gleicher Formel und viele andere derartige Verbindungen entstehen, wenn Kohlensäure mit den entsprechenden neutralen Karbonaten gemischt und die Mischung kalt gehalten wird. Wird die Temperatur erhöht, so entweicht aus allen diesen Verbindungen Kohlendioxyd, und das neutrale Karbonat bildet sich zurück. Das „saure" Natriumkarbonat ist die gewöhnliche „Backsoda" (doppeltkohlensaures Natron). Wasserstoffkalziumkarbonat ist ein Bestandteil vieler Quellwasser und verursacht die „vorübergehende Härte", beim Kochen des Wassers fällt nämlich das neutrale Karbonat aus, dadurch hört das Wasser auf, „hart" zu sein. Dasselbe Resultat läßt sich auch erreichen, wenn man, was zwar paradox erscheinen mag, dem Wasser Kalkwasser zufügt. Dann ist genügend Kalziumhydroxyd vorhanden, welches mit dem Wasserstoffkalziumkarbonate das normale Karbonat bilden kann:

$$Ca(HCO_3)_2\ \text{aq} + Ca(OH)_2\ \text{aq} = 2\ CaCO_3 + 2\ H_2O\ \text{aq}.$$

Wasserstoffeisenkarbonat ist ein Bestandteil der Stahlquellen. Kommen diese in Berührung mit der Atmosphäre, so wird das Eisen zu Eisenhydroxyd oxydiert und die Kohlensäure, welche eine zu schwache Säure ist, um mit einer so schwachen Base ein Karbonat zu bilden, entweicht:

$$2\,Fe(HCO_3)_2\ \text{aq} + 5\,H_2O + O = 2\,Fe(OH)_3 + 4\,H_2CO_3\ \text{aq}.$$

Das Eisenhydroxyd schlägt sich als brauner Schaum an den Rändern einer derartigen Quelle nieder.

Karbonate von Radikalen. — Obwohl das normale Hydroxyd des Kohlenstoffes nicht existenzfähig ist, ist doch das Derivat desselben, bei welchem die vier Wasserstoffatome durch Äthyl C_2H_5 ersetzt sind, eine beständige Verbindung. Sie entsteht durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Natriumäthylat:

$$CCl_4 + 4\,Na - O - C_2H_5 = 4\,NaCl + C(O - C_2H_5)_4.$$

Diese Verbindung ist analog $C(OH)_4$, sie ist flüssig, leicht flüchtig und wird Äthylorthokarbonat genannt. Das Äthylkarbonat, $O{=}C(OC_2H_5)_2$, eine der Kohlensäure,

$O{=}C(OH)_2$, analoge Verbindung, wird durch Behandlung des Karbonylchlorids mit Alkohol erhalten:

$$O{=}CCl_2 + 2\,HO - C_2H_5 = O{=}C(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Da diese Verbindungen alle flüchtig sind, können sie dampfförmig gewogen und so ihr Molekulargewicht bestimmt werden. Hierdurch ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der der Kohlensäure und den Karbonaten zugeschriebenen Formeln erbracht.

Thiokarbonate. — Die Sulfokarbonate oder Thiokarbonate (vom griechischen theion, Schwefel) bilden eine Klasse von Salzen, die den Karbonaten in Herstellungsweise und Formel analog sind. Schwefelkohlenstoff ist eine leicht flüchtige Flüssigkeit, welche bei 46° siedet und einen unangenehmen Geruch besitzt. Er wird dargestellt, indem man in einem Tonrohr Schwefeldampf über rotglühende Holzkohle leitet. Die Kohle verbrennt im Schwefeldampf zu CS_2. Wenn man diese Verbindung mit einer wässerigen, konzentrierten Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfid schüttelt, so bildet sich Na_2CS_3 oder K_2CS_3. Diese Thiokarbonate sind ebenso wie die Karbonate weiße, kristallisierte Salze. Fügt man zu diesen Salzen eine Säure, so scheidet sich Thiokohlensäure als Öl ab, welche sich langsam, schneller beim Erwärmen, in Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzt. Viele Salze dieser Säuren sind unlöslich und können daher durch Fällung hergestellt werden.

Die Formel des Kohlendioxydes ist CO_2, die des Schwefelkohlenstoffes CS_2, so läßt sich erwarten, daß es auch eine intermediäre Verbindung COS gibt. Dieser Körper heißt Kohlenstoffoxysulfid. Er ist gasförmig und wird durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Thiozyansäure $HSCN$ hergestellt. Man erhält das Ammoniumsalz dieser Säure, wenn man Ammoniak durch ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol leitet:

$$CS_2 + 2\,NH_3 \text{ alk.} = H_2S + (NH_4)SCN \text{ alk.}$$

Beim Abdampfen des Alkohols kristallisiert Ammoniumthiozyanat aus. Wenn man dieses Salz mit Schwefelsäure destilliert, so bildet sich vorübergehend die Säure $HSCN$, welche infolge der hohen Temperatur mit Wasser reagiert und Ammoniak (der mit der Schwefelsäure Ammoniumsulfat gibt) und Kohlenoxysulfid COS bildet:

$$HSCN + H_2O = NH_3 + COS.$$

Gleich dem Stickoxydul ist Schwefelkohlenstoff eine endothermische Verbindung und kann daher auch durch Stoß zersetzt werden; wenn darin ein Körper explodiert, so zersetzt er sich in Kohlenstoff und Schwefel. Kohlendioxyd und das Oxysulfid sind dagegen exothermische Verbindungen, da bei ihrer Bildung Wärme entsteht.

Kohlenstoffhaltige Säuren. — Es gibt eine große Zahl von kohlenstoffhaltigen Säuren, in denen das die Säuregruppe bildende Kohlenstoffatom mit Sauerstoff und Hydroxyl und ferner mit Kohlenwasserstoffresten, wie Methyl, Äthyl oder komplexeren Kohlenstoffgruppen verbunden ist. Die einfachste dieser Säuren ist die Ameisensäure $H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$. Die Essigsäure ist Methylameisensäure $(CH_3)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$. Äthylameisensäure wird Propionsäure genannt, ihre Formel ist $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$. Die Oxalsäure ist als Dikarboxyl $\begin{matrix} O=C-OH \\ | \\ O=C-OH \end{matrix}$ anzusehen. Der Name Karboxyl ist durch Zusammenziehung von „Karb(onylhydr)oxyl“ gebildet; diese Gruppe wird gewöhnlich $-CO-OH$ geschrieben.

Ameisensäure ist in den Ameisen und Brennnesseln enthalten. Ameisensaures Natrium bildet sich,

wenn Kohlenoxyd längere Zeit in Berührung mit Natriumhydroxyd bleibt. Die Reaktion geht sehr langsam vor sich:

$$CO + NaOH = H — CO — ONa.$$

Die Säure bildet sich auch durch Erhitzen von Oxalsäure, am besten in Gegenwart von Glyzerin:

$$(CO — OH)_2 = CO_2 + H — CO — OH.$$

Sie ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 99 ° siedet und in wässeriger Lösung eine ziemlich starke Säure ist. Sie ist giftig. Ihre Salze sind kristallisiert und haben die Farben der darin enthaltenen Metallionen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Substanzen bildet sie Kohlenoxyd. Dieses ist jedoch nicht das eigentliche Anhydrid der Ameisensäure, denn wir haben gesehen, daß ein Anhydrid nur durch Verlust der aus den Hydroxylgruppen stammenden Elemente des Wassers gebildet wird. Die Ameisensäure enthält die Gruppe $H — C\equiv$,

$$\text{das wirkliche Anhydrid würde also } H — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — O — \overset{\overset{O}{\|}}{C} — H$$

sein, dasselbe ist aber nicht bekannt.

Essigsäure ist die im Essig enthaltene Säure. Sie ist unterhalb 17 ° fest, bei dieser Temperatur schmilzt sie und siedet bei 118 °. Synthetisch kann sie dargestellt werden, indem man Kohlendioxyd in Berührung mit Natriummethyl, einer Verbindung der Formel $Na — CH_3$, bringt. Die Gleichung ist:

$$Na — CH_3 + CO_2 = H_3C — CO — ONa.$$

Durch Destillation dieses Natriumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die Essigsäure. In großen Mengen wird sie durch Holzdestillation erzeugt. Das Destillat des Holzes, welches hauptsächlich Essigsäure und Methylalkohol enthält, wird mit Kalk neutralisiert und destilliert. Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt essigsaures Kalzium zurück. Dieses wird zur Trockne gedampft und

erhitzt, bis die teerigen Substanzen verkohlt sind, die sich auch bei der Destillation des Holzes bilden. Dann wird das Kalziumsalz mit Schwefelsäure destilliert.

Essigsäure entsteht auch durch Oxydation des Aldehyds (Seite 110), welcher selbst wieder ein Oxydationsprodukt des Alkohols ist. Die Formeln dieser drei Körper sind:

$$CH_3 - CH_2 - OH, \quad CH_3 - CH = O \text{ und}$$

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OH.$$

Den Aldehyd kann man als Anhydrid von

$$CH_3 - CH = (OH)_2$$

und die Essigsäure von $CH_3 - C(OH)_3$ ansehen.

Als Oxydationsmittel wird Chromsäure benutzt. Wählt man die Apparatur so, daß beim Erhitzen des Gemisches dieser Säure mit Alkohol das Oxydationsprodukt durch einen geneigten Kühler abfließen kann, so erhält man den Aldehyd. Wendet man anstatt dessen einen Rückflußkühler an, so daß der Aldehyd wieder in das Oxydationsgemisch zurückfließt, so entsteht Essigsäure. Diese Oxydation läßt sich auch durch Vermittlung eines Pilzes, „Essigmutter“ genannt, erreichen. Man läßt sauren Wein oder Bier in ein mit Buchenholzspänen gefülltes Faß herabtropfen. Auf den Spänen wächst der Pilz als schleimige Masse. Auf diese Weise kann Sauerstoff hinzutreten und man erhält am Boden des Fasses Essig.

Wenn man Essigsäure mit Phosphorpentachlorid destilliert, so wird das Hydroxyl gegen Chlor ausgetauscht:

$$4\,CH_3 - CO - OH + PCl_5$$
$$= 4\,CH_3 - CO - Cl + H_3PO_4 + HCl.$$

Diese Verbindung heißt Azetylchlorid. Man kann die Essigsäure als Hydroxyd der Gruppe $(CH_3 - C = O) -$ auffassen, welches sich sofort bildet, wenn Azetylchlorid mit Wasser zusammengebracht wird:

$$CH_3 - CO\,Cl + H - OH = CH_3 - CO - OH + HCl.$$

Den Aldehyd kann man als das Hydrid des Azetyls $(CH_3 - CO) - H$ ansehen. Die analoge Verbindung der Ameisensäure ist nicht beständig, sie zersetzt sich sofort in Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff:

$$H - CO - Cl = CO + HCl.$$

Die Oxalsäure ist als Wasserstoff-Kaliumsalz im Sauerampfer und den Rumexarten enthalten. Sie läßt sich durch Oxydation von Zucker vermittelst konzentrierter Salpetersäure, oder durch Erhitzen von Sägemehl mit einem Gemisch von Ätznatron und -kali in niedrigen Trögen herstellen. Der verkohlte Rückstand wird mit Wasser behandelt; das Natriumoxalat, ein verhältnismäßig unlösliches Salz, bleibt zurück, während das überschüssige Alkali sich löst. Das Natriumoxalat wird dann mit heißem Wasser gelöst und zu der Lösung Kalziumchlorid gegeben, wodurch fast unlösliches Kalziumoxalat ausgefällt wird. Wenn man dieses mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure erwärmt, geht Oxalsäure in Lösung und das schwerlösliche Kalziumsulfat bleibt zurück. Diese Lösung hinterläßt, wenn sie nach dem Filtrieren eingedampft wird, Kristalle von Orthooxalsäure $\begin{matrix} C(OH)_3 \\ | \\ C(OH)_3 \end{matrix}$, welche bei 100 ° Wasser abgibt und $\begin{matrix} CO - OH \\ | \\ CO - OH \end{matrix}$ bildet.

Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure, ihre Salze haben ebenso wie die der Ameisen- und Essigsäure die Farbe der positiven Ionen. Sie kann nicht weiter anhydrisiert werden, denn das Anhydrid, welches dann die Formel $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > O$ haben müßte, zersetzt sich in CO und CO_2.

Salze dieser Säuren mit Alkoholradikalen, z. B. Methyl oder Äthyl, stellt man dar, indem man eine

Lösung der Säure in dem entsprechenden Alkohol mit Chlorwasserstoff sättigt und dann destilliert:

$$(CO\,OH)_2 + 2\,CH_3\,OH = (CO\,O\,CH_3)_2 + 2\,HOH.$$

Der Chlorwasserstoff dient nur zur Entziehung des Wassers und verhindert, daß dieses auf das Produkt einwirkt. Diese Salze, die im allgemeinen farblos, entweder flüssig oder fest sind, besitzen einen angenehmen Geruch und heißen „Ester". Gewöhnlich sind sie in Wasser wenig löslich und in Lösung nicht ionisiert; dadurch unterscheiden sie sich von den Metallsalzen. Wenn man die Ester unter Anwendung eines Rückflußkühlers mit Alkali kocht, so daß also der Ester immer wieder in die Kochflasche zurückkehrt, so werden sie in Alkalisalze und Alkohol gespalten:

$$CH_3 - CO - O - CH_2 - CH_3 + KOH\,\text{aq}$$
$$= CH_3 - CO - OK\,\text{aq} + CH_3 - CH_2 - OH.$$

Diese Umsetzung läßt sich auch durch Erhitzen mit Wasser im verschlossenen Rohr ausführen, sie wird durch die Gegenwart von Wasserstoffionen, daher auch durch starke Säuren, z. B. Salzsäure, beschleunigt. Eine derartige Zersetzung vermittelst Alkalien nennt man „Verseifung", vermittelst Wasser „Hydrolyse".

Kieselsäuren und Silikate. — Die charakteristische Eigenschaft des Kohlenstoffes ist, Verbindungen zu bilden, in denen viele Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind (z. B. die Kohlenwasserstoffe, welche Formeln wie

$$\begin{array}{cccccccc} & H & H & H & & H & H & \\ H- & C- & C- & C- & \ldots\ldots & -C- & C- & H \\ & H & H & H & & H & H & \end{array}$$

haben). Die Siliziumatome sind dagegen fast immer durch Sauerstoffatome miteinander verbunden. Infolge dieser Eigenart gibt es eine große Zahl von Silikaten und wahrscheinlich auch von Kieselsäuren. Auf einige derselben wird gelegentlich der Betrachtung der Oxychloride Bezug genommen werden.

Wenn Siliziumtetrachlorid, $SiCl_4$, über Feldspatstücke (Aluminium-Kalziumsilikat) geleitet wird, die in einem Porzellanrohr auf Weißglut erhitzt werden, so tauscht es Chlor gegen Sauerstoff aus und gibt eine Flüssigkeit, die bei 137 ° siedet und der Formel $O\begin{<}SiCl_3\\SiCl_3\end{>}$ entspricht. Leitet man diese Verbindung mit Sauerstoff vermischt durch ein heißes Glasrohr, so entstehen zwei andere Flüssigkeiten, die sich durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Die eine siedet bei 153 ° und hat die Formel $Si_4O_3Cl_{10}$ und die andere bei 200 °, ihre Formel ist $Si_4O_4Cl_8$. Diese Formeln wurden auf Grund der Dampfdichtebestimmungen aufgestellt. Die Namen dieser Verbindungen werden weiter unten genannt werden.

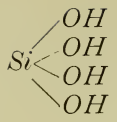
$Si(OH)_4$. — Wenn Kieselsäure in Form von Kiesel, feinem Sand, gepulvertem Bergkristall entweder mit Ätzkali, oder Ätznatron geschmolzen oder mit einer Lösung eines dieser Alkalien unter Druck erhitzt wird, so bilden sich Orthosilikate der Formel $Si(ONa)_4$ oder $Si(OK)_4$. Diese Silikate sind in Wasser löslich, gleichen in ihrem Aussehen dem Glase und werden daher gewöhnlich „Wasserglas“ genannt. Wenn man zu einer solchen Lösung Salzsäure setzt, so ist äußerlich keine Umsetzung zu bemerken, tatsächlich bildet sich aber Orthokieselsäure, eine Verbindung, welche fast gar nicht ionisiert ist, denn sie ist eine außerordentlich schwache Säure.

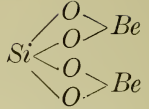
Osmose. — Um das Natriumchlorid und Salzsäure von der Orthokieselsäure zu trennen, bedient man sich einer Entdeckung, welche Graham gemacht hat. Er stellte fest, daß eine pflanzliche oder tierische Membran, wie Pergament oder in dieser Weise präpariertes Papier, leicht von den Ionen kristallisierbarer Körper durch-

drungen wird, während „kolloidale“ oder gummiartige Verbindungen nur langsam hindurchgehen. Bringt man in eine mit einer derartigen Membran verschlossene, auf dem Wasser schwimmende Trommel das Gemisch von Orthokieselsäure und Salz, so gehen die Natrium- und Chlorionen, natürlich in äquivalenten Mengen, hindurch und das Kolloid bleibt zurück. Man gibt von Zeit zu Zeit frisches Wasser nach, bis die Kieselsäure frei von Chlorionen ist. Durch Eindampfen im Vakuum kann man aus dieser Säure das Wasser entfernen, und es bleibt eine klare, sehr zähflüssige Masse zurück, welche, wie man glaubt, $Si(OH)_4$ aq enthält.

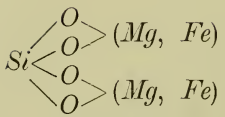
Erhöht man die Temperatur, so gelatiniert diese Masse und ist dann in Wasser unlöslich; es bildet sich dadurch eine, in der Formel der Kohlensäure analoge Verbindung, $O = Si(OH)_2$, welche Metakieselsäure genannt wird. Bei weiterem Trocknen wird allmählich alles Wasser ausgetrieben, und es bleibt schließlich eine glasartige Masse zurück, welche beim Glühen ein weißes Pulver, SiO_2, Kieselsäureanhydrid gibt. Wie schon erwähnt, findet sich diese Verbindung in der Natur und kristallisiert, wenn sie rein ist, in hexagonalen Prismen, sie wird dann Quarz, Bergkristall (oder irländischer Diamant) genannt. Man benutzt diesen Körper für Brillengläser und andere optische Instrumente.

Der größte Teil der auf der Erdoberfläche vorhandenen Gesteinsmassen besteht aus Gemischen von Silikaten. Manchmal finden sich diese Körper in gut ausgebildeten Kristallen, man kann dann durch Analyse ihre Formel bestimmen und daraus auch die Formeln der Kieselsäuren, welche sie enthalten, herleiten. Die folgenden Tabellen enthalten die Formeln dieser Kieselsäuren und auch einiger Minerale, welche Salze dieser Säuren sind.

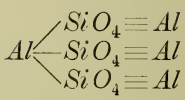




Beryll

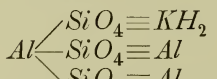


Olivin

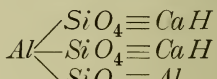


Xenolit

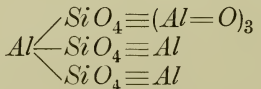
Orthosilikate. — Diese Mineralien sind Orthosilikate. Das Komma zwischen *Mg* und *Fe* bedeutet, daß diese beiden Metalle einander in beliebigen Verhältnissen ersetzen können. Der Xenolit ist, wie man sieht, das Silikat eines dreiwertigen Metalles, des Aluminiums, 4 Atome Aluminium ersetzen 12 Atome Wasserstoff in 3 Molekülen Orthokieselsäure. Häufiger sind jedoch Doppelsilikate, in denen 3 Atome Wasserstoff in 3 Molekülen Orthokieselsäure durch drei einwertige Atome, oder durch ein zweiwertiges und ein einwertiges Atom ersetzt sind. Je 1 Atom Wasserstoff kann auch durch eine einwertige Gruppe, wie z. B. $-Al=O$ oder AlF_2 ersetzt sein und schließlich kann auch das Aluminium teilweise noch Hydroxyd sein, wodurch dann basische Silikate entstehen. Beispiele für derartige Verbindungen sind:



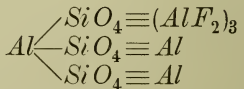
Muskovit oder Kaliglimmer



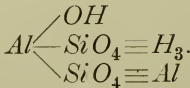
Prehnit



Fibrolit



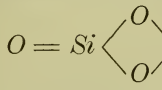
Topas



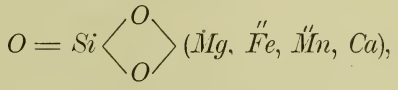
Kaolin oder Chinaton

In diesen Silikaten ist das Aluminium oft teilweise durch dreiwertige Metalle, wie dreiwertiges Chrom, Eisen oder Mangan vertreten.

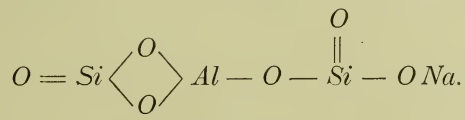
Metasilikate. — Metasilikate sind Derivate der Säure H_2SiO_3. Die Konstitutionsformel ist $O = Si(OH)_2$ gleich der Kohlensäure. Metasilikate sind:



Wollastonit



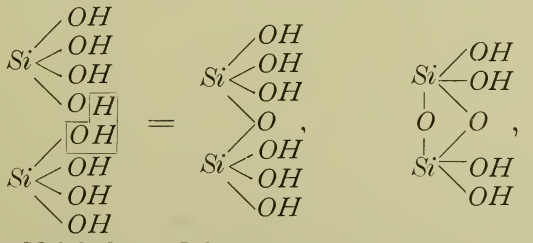
Augit oder Hornblende



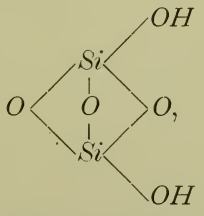
Nephrit (Jade)

Das Kaliumsalz heißt Leuzit.

Bisilikate. — 2 Moleküle Orthokieselsäure können sich unter Wasseraustritt vereinigen, so daß die beiden Moleküle dann durch Sauerstoff verbunden sind. Dieser Wasseraustritt kann sich zweimal in folgender Weise wiederholen:

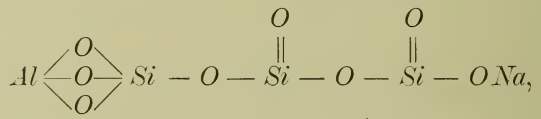


2 Moleküle Orthokieselsäure — Bikieselsäure — Erstes Anhydrid

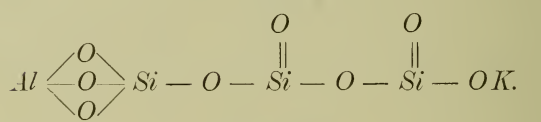


Zweites Anhydrid — Kieselerde

Schließlich bleibt nur wasserfreie Kieselerde zurück. Diese Säuren sind als solche nicht bekannt, jedoch können gewisse Mineralien als Salze dieser Säuren angesehen werden. Der Okenit ist wahrscheinlich ein Bisilikat, $CaH_4Si_2O_7$, ebenso der Petalit ein Derivat des zweiten Anhydrids, $AlLi(Si_2O_5)_2$. In gleicher Weise können 3 Moleküle Orthokieselsäure sich durch Verlust zweier Wassermoleküle zu einer Trikieselsäure vereinigen, und diese kann dann durch Verlust von 1, 2 und 3 Molekülen Wasser ein erstes, zweites und drittes Anhydrid bilden. Der bekannte Feldspat, Albit und Orthoklas sind Salze des dritten Anhydrids der Trikieselsäure:



Albit



Orthoklas.

Es mag nun noch das Verfahren erwähnt werden, nach welchem die Formel eines Silikats festgestellt wird. Um die relative Zahl der SiO_2-Moleküle und der damit verbundenen verschiedenen Metalloxyde zu bestimmen, wird der Prozentgehalt eines jeden Oxyds durch sein Molekulargewicht dividiert. Diese Quotienten werden dann durch den kleinsten dividiert. Die so erhaltenen Zahlen geben das Verhältnis an, in welchem die Oxyde in dem Mineral enthalten sind. Wir wollen ein Beispiel wählen. Eine Analyse einer Probe von Muskovit gab folgende Zahlen:

$SiO_2 = 45{,}07\ \%$, $Al_2O_3 = 38{,}41\ \%$, $K_2O = 12{,}10\ \%$, $H_2O = 4{,}42\ \%$, zusammen 100 %. Die Prozentgehalte, dividiert durch die Molekulargewichte: 60,4, 102,3, 94,3

und 18,0 ergeben die Quotienten 0,746, 0,375, 0,128, 0,245. Diese wiederum dividiert durch 0,128, den kleinsten Quotienten, gibt das Verhältnis von nahezu 6 : 3 : 1 : 2. Die Formel ist also $6\,SiO_2$, $3\,Al_2O_3$, K_2O, $2\,H_2O$ oder, indem man die einzelnen Atome summiert und die Summe durch 2 dividiert, erhält man:

$$Si_3O_{12}Al_3KH_2.$$

Die Gruppe Si_3O_{12} ist $3 \times SiO_4$, die Verbindung ist also ein Orthosilikat. 3 Atome des dreiwertigen Aluminiums, 1 Atom des einwertigen Kaliums und zwei einwertige Wasserstoffatome entsprechen zusammen zwölf Wasserstoffatomen von 3 Molekülen Orthokieselsäure. Manchmal ist jedoch ein Metall, z. B. Magnesium, mehr oder weniger durch ein anderes, z. B. Kalzium oder Eisen, ersetzt. In diesem Falle werden die durch die Division der Prozentgehaltszahlen durch die Molekulargewichte erhaltenen Quotienten der beiden Metalloxyde addiert, bevor das Verhältnis der einzelnen Bestandteile festgestellt wird. Die Erzeugnisse des Laboratoriums der Natur sind selten, wenn überhaupt jemals rein. Daher trifft es sich auch selten, daß ein natürliches Mineral Zahlen gibt, aus denen sich so leicht die Formel aufstellen läßt, wie in dem oben gegebenen Falle. Das Mineral scheidet sich unzweifelhaft von einer Muttersubstanz ab, in der viele Verbindungen enthalten sind; daher kommt es, daß ein Metall ein anderes derselben Valenz ersetzen und Verbindungen derselben Kristallform bilden kann. Die Alkalimetalle können sich gegenseitig ersetzen, ebenso das dreiwertige *Al*, *Fe*, *Mn*, *Cr* und andere. Es gibt sogar Beispiele, daß Silizium teilweise durch Titan ersetzt ist; aus diesen Gründen bietet die Charakterisierung einer Verbindung aus den Analysenresultaten große Schwierigkeit. Das Werk F. W. Clarkes von der U. S. Geological Survey hat nicht wenig zur Lösung dieses Problems beigetragen.

Kapitel VII.

Anhydride, Säuren und Salze. — Phosphorsäure, Vanadinsäure, Arsensäure und Antimonsäure. — Salpetrige, phosphorige und arsenige Säure. — Untersalpetrige und unterphosphorige Säure und deren Salze.

Die noch übrigbleibenden Hydroxyde, welche in ausgeprägter Weise die Eigenschaften einer Säure zeigen, können in zwei Klassen eingeteilt werden, erstens in solche von Elementen, welche eine ungerade Valenzzahl haben, und solche, die sich von Elementen mit gerader Valenzzahl ableiten lassen. Schon auf Seite 89 wurde ein Schema gegeben, welches die Ableitung der Halogensäuren von imaginären Hydroxyden veranschaulichte, entsprechend X^{VII}, X^{V}, X^{III} und X^{I}; X bezeichnet ein Halogen und die römischen Zahlen die Valenz desselben in den einzelnen Verbindungen.

Elemente, deren Valenz eine ungerade Zahl ist. — Die höchste Wertigkeit, welche bei den Elementen der Stickstoffgruppe zu finden ist, ist, abgesehen von einer etwas fraglichen Übersalpetersäure, fünf. Beispiele hierfür sind die Formeln der Pentoxyde N_2O_5, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5 und V_2O_5. Diese Körper sind jedoch ganz verschieden beständig, und auch die einzelnen Elemente zeigen bei Vereinigung mit Sauerstoff ein verschiedenes Verhalten. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich nur, wenn elektrische Funken durch das Gemisch dieser beiden Gase schlagen oder wenn ein hochgespannter Strom durch Luft geleitet wird. Es ist bewiesen worden, daß die Ver-

einigung von Stickstoff mit Sauerstoff nur von der Temperatur abhängt, und daß für jede Temperatur ein gewisses Gleichgewicht besteht. Diese Vereinigung, bei welcher NO_2, Stickstoffdioxyd, gebildet wird, geht unter Wärmeabsorption vor sich. Für die Vereinigung von 14 g Stickstoff und 32 g Sauerstoff müssen 7700 Kalorien aufgewendet werden. Phosphor dagegen verbrennt an der Luft mit glänzendem Licht; bei einem Überschuß von Sauerstoff bildet sich das sogen. Pentoxyd, das jedoch seiner Dampfdichte nach die Formel P_4O_{10} hat. Wenn man dagegen Luft langsam über erhitzten Phosphor streichen läßt, so bilden sich die niedrigeren Oxyde P_4O_6 und P_2O_4. Es ist nicht möglich, Phosphorsäure, HPO_3, vollkommen zu entwässern, um so zu P_2O_5 zu gelangen. Wenn Arsen an der Luft verbrennt, bildet sich Arsentrioxyd, As_4O_6 Antimon bildet Sb_4O_6. Vanadiumpentoxyd, V_2O_5, entsteht, wenn das Element oder die niedrigeren Oxyde desselben an der Luft erhitzt werden.

Bei Behandeln mit Wasser verhalten sich die Pentoxyde verschieden. Während N_2O_5 und P_4O_{10} sich mit zischendem Geräusch mit Wasser zu HNO_3 und HPO_3 verbinden, reagiert As_4O_{10} nur langsam, wobei H_3AsO_4 entsteht. Wahrscheinlich bildet sich beim Auflösen von V_2O_5 in Wasser H_3VO_4. Das entsprechende Sb_2O_5 ist in Wasser unlöslich.

Säurechloride. — Wie bei den Säuren des Kohlenstoffs und Siliziums gewähren auch bei diesen Säuren die Oxychloride einen Schluß auf ihre Konstitution. Ein Oxychlorid mit fünfwertigem Stickstoff ist nicht bekannt, jedoch gibt es ein Phosphorylchlorid (Phosphoroxychlorid), $O=PCl_3$, und ein Antimonylchlorid, $O=SbCl_3$, welche beide durch Einwirkung geringer Mengen Wassers auf die entsprechenden Pentachloride dargestellt werden:

$$Cl_2{=}PCl_3 + H_2O = O{=}PCl_3 + 2\,HCl.$$

Das erstere ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 107 ⁰ siedet, und das letztere ein weißer, kristallisierter Körper. Phosphorylchlorid reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Bildung des entsprechenden Phosphoryl-sulfids:

$$O{=}PCl_3 + H_2S = S{=}PCl_3 + H_2O.$$

Schwefelwasserstoff reagiert mit Antimonpentachlorid unter Bildung von $S = SbCl_3$. $O = VCl_3$ bildet sich durch direkte Vereinigung von VO mit Chlor.

Diese Verbindung ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei 137 ⁰ siedet. Die Bestimmungen der Dampfdichten des Phosphoryl- und Vanadylchlorids führten zu der Annahme obiger Formeln.

Ortho-, Pyro- und Metasäuren. — Die oben erwähnten Verbindungen tauschen bei Behandlung mit Wasser das Chlor gegen Hydroxyl aus:

$$O{=}PCl_3 + 3\,H{-}OH = O{=}P(OH)_3 + 3\,HCl.$$

Dies ist die Formel der Orthophosphorsäure. Dieser Name gebührt eigentlich, genau genommen, der Verbindung $P(OH)_5$, da aber dieser Körper nicht bekannt ist, benutzte man den Namen für sein erstes Anhydrid. Die entsprechende Stickstoffsäure ist nicht bekannt. Wir haben also: $O{=}PCl_3$, $O{=}P(OH)_3$, $O{=}As(OH)_3$ und $O{=}Sb(OH)_3$.

Beim Erhitzen verlieren diese Körper Wasser und gehen in die „Metasäuren“ über. Bei 200 ⁰ entsteht aus

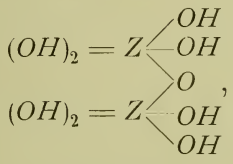
$$O{=}P(OH)_3 \qquad \begin{matrix} O \\ \| \\ P - OH \\ \| \\ O \end{matrix}$$

und aus

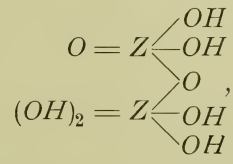
$$O{=}As(OH)_3 \qquad \begin{matrix} O \\ \| \\ As - OH. \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Die erstere ist eine glasartige, die letztere eine perlmutterglänzende Substanz. Die Metaphosphorsäure löst sich in Wasser als solche, ohne sich zu verändern Durch Neutralisation der Säure entstehen die Metaphosphate. Metaarsensäure dagegen bildet mit Wasser die Orthoarsensäure zurück. Dieselbe Veränderung geht auch mit der Metaphosphorsäure vor sich, wenn sie genügend lange mit Wasser erhitzt wird.

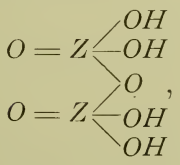
Di-Säuren. — Normale Di-Säuren dieser Gruppe sind nicht bekannt, doch gibt es eine Anzahl Anhydride derselben. Wenn Z ein Element dieser Gruppe bezeichnet, so wäre die Di-Säure mit ihren Anhydriden:



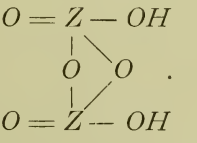
Di-Säure



Erstes Anydrid



Zweites Anhydrid



Drittes Anhydrid

Die Di-Säure und das erste Anhydrid gibt es nicht, jedoch ist das zweite Anhydrid, allgemein „Pyro"säure genannt, weil es in einigen Fällen durch Erhitzen der Orthosäuren entsteht, von den Elementen Phosphor, Arsen, Antimon und Vanadium bekannt. Die Pyrophosphorsäure bildet sich bei 215 °, jedoch verläuft diese Umsetzung nicht vollkommen, bei höherer Temperatur bildet sich auch Metasäure. Pyroarsensäure entsteht beim Erhitzen der Orthosäure auf 140 bis 160 °. Pyroantimonsäure dagegen stellt man am besten dar durch Einwirkung von kochendem Wasser auf Antimonyl-

chlorid, $O{=}SbCl_3$. Die Orthosäure, welche sich wahrscheinlich zunächst bildet, verliert Wasser und bildet die Pyrosäure, $H_2Sb_2O_7$. Die Pyrophosphorsäure ist eine glasige Substanz, die Pyroarsensäure bildet harte Kristalle, und Pyroantimonsäure ist ein in Wasser wenig lösliches, weißes Pulver.

Basizität. — Die Basizität dieser Säuren läßt sich von den Formeln der Doppelsalze ableiten. Es gibt drei Orthophosphate des Wasserstoffes und Natriums. Sie haben die Formeln H_2NaPO_4, HNa_2PO_4 und Na_3PO_4. Die Wasserstoffkalziumsalze sind: $H_4Ca(PO_4)_2$, $HCaPO_4$ und $Ca_3(PO_4)_2$. Dadurch ist bewiesen, da die Wasserstoffatome der Orthophosphorsäure in drei Stufen sich ersetzen lassen, daß drei Wasserstoffatome vorhanden sind. Die Salze werden in folgender Weise durch Mischung hergestellt:

$$2H_3PO_4\ \text{aq} + Na_3PO_4\ \text{aq} = 3H_2NaPO_4\ \text{aq}$$

usw. Man nennt daher die Säure dreibasisch. Die Arsensäure verhält sich ebenso. Von der Vanadinsäure sind nur einfache (neutrale) Salze und von der Orthoantimonsäure überhaupt keine Salze bekannt. Es gibt ein Pyrophosphat von der Formel $HK_2(NH_4)P_2O_7$, welches zeigt, daß die Pyrophosphorsäure vierbasisch ist. Die anderen Pyrosäuren werden in gleicher Weise eingeteilt.

Metaphosphorsäuren. — Die auf der vorhergehenden Seite angeführte Formel des dritten Anhydrids der Di-Säure, $H_2Z_2O_6$, ist ein Vielfaches der für die Metasäure angegebenen Formel, so ist auch das vierte Anhydrid der Trisäure, das fünfte der Tetrasäure usw. ein Vielfaches der einfacheren Formel der Metasäure. Derartige Säuren und einige ihrer Salze sind bei der Phosphorsäure bekannt, sie werden gewöhnlich „Metaphosphorsäure“ genannt und durch die Formel HPO_3 wiedergegeben. Wahrscheinlich existiert auch das siebente Anhydrid der Hexaphosphorsäure, $H_6P_6O_{18}$, denn eines ihrer Doppelsalze hat die Formel $Na_2Ca_5(P_6O_{18})_2$.

Von fast allen diesen Elementen sind komplexe Salze bekannt, z. B. die Verbindungen $H_2 N_4 O_{11}$, $Ag_6 P_4 O_{13}$, $Ag_{12} O_{10} O_{31}$ und $Na_4 V_6 O_{17}$. Die Niobate und Tantalate neigen ganz besonders dazu, komplexe Salze zu bilden. Es wurden auch komplizierte Verbindungen hergestellt, in welchen diese Elemente teilweise einander ersetzen, z. B.

$$K_6 (P_8 V_{12}) O_{53} \cdot 21 H_2 O.$$

Die Darstellung geschah durch Mischung zweier Salze.

Nitrate entstehen aus den Ammoniumsalzen, die sich durch Zersetzung des Harnstoffes (dieses ist die hauptsächlichste Form, in welcher der tierische Körper den mit der Nahrung aufgenommenen Stickstoff abgibt) vermittelst einer Bakterie, des „Nitratferments", bilden. Dieser Organismus kann nur im Dunkeln bestehen, er befindet sich im Erdboden und verursacht die Oxydation des Ammoniaks, woher dieses auch stammen mag, zu Nitrat. Da Kali und Kalk die am meisten im Boden vorkommenden Basen sind, so wird auch hauptsächlich Kalium- und Kalziumnitrat gebildet. Weite Landstrecken in Chile und Peru enthalten Lager von Natriumnitrat, die vielleicht aus den Resten früherer Lebewesen durch das Nitraferment gebildet wurden. Destilliert man eine Mischung von Natrium- oder Kaliumnitrat mit Schwefelsäure in Glasgefäßen oder bei Darstellung im großen in Eisengefäßen, auf welche konzentrierte Salpetersäure nicht einwirkt, so erhält man Salpetersäure:

$$Na NO_3 + H_2 SO_4 = H NO_3 + H Na SO_4.$$

Es ist nicht rationell, die äquivalente Menge Schwefelsäure anzuwenden, denn die Umsetzung zwischen Wasserstoffnatriumsulfat und Natriumnitrat tritt erst bei einer so hohen Temperatur ein, daß viel Salpetersäure zersetzt wird:

$$4 H NO_3 = 2 H_2 O + 4 NO_2 + O_2.$$

Salpetersäure ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche stark ätzend wirkt. In wässeriger Lösung ist sie eine der stärksten Säuren, denn sie ist in hohem Maße ionisiert. Sie ist ein starkes Oxydationsmittel, wie schon auf Seite 120 ausgeführt wurde. Das Anhydrid N_2O_5 wird durch Destillation eines Gemisches von Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten. Die obere besteht hauptsächlich aus N_2O_5, dieses Anhydrid scheidet sich beim Erkalten in Kristallen ab; die untere Schicht enthält $H_2N_4O_{11}$, eine Flüssigkeit, welche bei -5^0 fest wird; sie ist das letzte Anhydrid der Tetrasalpetersäure. Dieses zersetzt sich von selbst nach einigen Tagen in Dioxyd, N_2O_4 und Sauerstoff.

Nitrate. — Die Nitrate aller Metalle sind löslich und haben die Farbe ihrer Metallionen. In der Regel kristallisieren sie leicht. Durch Hitze werden alle zersetzt, und zwar die Nitrate der Alkalimetalle in Nitrit und Sauerstoff, alle anderen in Metalloxyd, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, NO und NO_2. Sie entstehen, wenn Metalle, Oxyde oder Karbonate in verdünnter Salpetersäure gelöst werden. Alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes und der Metalle der Platingruppe, werden durch Salpetersäure angegriffen. Die wichtigsten Nitrate sind: Kaliumnitrat oder Kalisalpeter, KNO_3, Natriumnitrat oder Chilisalpeter, $NaNO_3$, Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, welches beim Erhitzen Stickoxydul, N_2O, gibt, ferner Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$ und Silbernitrat, $AgNO_3$, welches auch Höllenstein genannt wird. Man benutzt es, um Warzen zu entfernen; es schlägt sich dabei metallisches Silber nieder, und die bestrichene Stelle wird schwarz.

Phosphate. — Das Ausgangsprodukt für die Herstellung der Phosphorsäure und der Phosphate ist vor allem Kalziumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, ein Mineral, welches Phosphorit genannt wird, und Aluminiumphosphat, $AlPO_4$,

oder Gibbsit. Phosphorsäure wird aus den Phosphoriten durch Ernitzen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Es bildet sich das sehr wenig lösliche Kalziumphosphat, und Orthophosphorsäure geht in Lösung. Bei Eindampfen der Lösung scheiden sich weiße Kristalle von H_3PO_4 ab. Aus der Flüssigkeit, welche nun zurückbleibt, kristallisiert beim Stehen $H_3PO_4 \cdot H_2O$ aus. Die Phosphorsäure des Handels, die sirupartige Phosphorsäure, ist ein Gemisch beider Körper. Die Lösung dieser Säure enthält viel Wasserstoffionen, sie ist daher eine starke Säure. Es gibt drei Arten von Anionen, da die Phosphorsäure in dreierlei Weise ionisieren kann, erstens in $3\,H^{\cdot}$ und PO_4''', zweitens in $2\,H^{\cdot}$ und HPO_4'' und schließlich in $H^{\cdot}$ und H_2PO_4'. Das erste dieser drei, PO_4''', ist in sehr geringen Mengen vorhanden, dagegen ist das zweite, HPO_4'', und dritte, H_2PO_4', zahlreicher. Es stellt sich zwischen den Mengen der einzelnen Ionen in der Lösung ein Gleichgewicht ein. Wenn z. B. Kationen von Kalzium, Blei oder Silber zu einer Lösung von Phosphorsäure oder von Wasserstoff-Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4, gefügt werden, so verbinden sich die PO_4'''-Ionen mit den Kationen und bilden $Ca_3(PO_4)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$ oder Ag_3PO_4. Die Zahl der PO_4'''-Ionen wächst dann auf Kosten der HPO_4''- und H_2PO_4'-Ionen und die Lösung wird sauer. Fügt man ein Alkali, z. B. Ätznatron, zu einer Phosphorsäurelösung, so reagiert sie neutral, wenn sich das Salz Na_2HPO_4 gebildet hat. Die Ionen sind hauptsächlich $2\,Na^{\cdot}$ und HPO_4''. Gibt man mehr Alkali hinzu, so wird die Lösung alkalisch, woraus die Gegenwart freier OH-Ionen zu erkennen ist. Es hängt dann nur von der Konzentration ab, ob sich diese OH-Ionen mit den wenigen H-Ionen des ionisierten $Na_2H^{\cdot}PO_4'''$ vereinigen, um nicht ionisiertes Wasser sowie „dreibasisches“ Natriumphosphat Na_3PO_4 zu bilden. Das von der Orthophosphorsäure gesagte gilt auch für die Orthoarsenate.

Die Orthovanadate werden durch Wasser in Pyro- und Metavanadate hydrolysiert.

Die wichtigsten Orthophosphate sind:

$$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O,$$

welches durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Natriumkarbonat entsteht, ferner $HNa(NH_4)PO_4 \cdot 4\ H_2O$, welches „mikrokosmisches Salz“ genannt wird. „Mikrokosmos“ bezeichnet den menschlichen Organismus. Dieses Salz kristallisiert aus konzentriertem Urin aus. $Ca_3(PO_4)_2$ kann durch Fällung hergestellt werden und findet sich auch in der Natur als Phosphorit.

$$F — Ca — PO_4 \begin{cases} Ca — PO_4 = Ca \\ Ca — PO_4 = Ca \end{cases}$$

ist ein weit verbreitetes Mineral, welches Apatit genannt wird. $(NH_4)MgPO_4 \cdot 6\ H_2O$ fällt aus, wenn Ammonium- und Magnesiumionen zu Phosphationen gefügt werden:

$$(NH_4)^{\cdot} + Mg^{\cdot\cdot} + PO_4''' = (NH_4)MgPO_4.$$

Dieses Salz bildet sich, wenn man zum Nachweis der Magnesia in einer Lösung phosphorsaures Ammoniak zu derselben fügt, in gleicher Weise auch bei Bestimmung von Phosphorsäure. (Arsenate geben einen Niederschlag analoger Zusammensetzung.) Es ist in ammoniakalischem Wasser nahezu unlöslich, deshalb kann es nach dem Abfiltrieren ohne nennenswerte Verluste mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Wie fast alle Phosphate ist dieser Niederschlag in wasserstoffionenhaltigem Wasser löslich. Durch Zusatz von Ammoniumhydroxyd wird die Zahl dieser Ionen bedeutend vermindert. Beim Glühen gibt dieser Niederschlag Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$:

$$2\ Mg(NH_4)PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + H_2O.$$

Arsenate. — Die wichtigeren Arsenate entsprechen genau in Formel und Kristallform den Phosphaten. Den einzigen auffallenden Unterschied bildet die Farbe der

Silbersalze, das Orthophosphat des Silbers ist gelb, das Orthoarsenat ziegelrot.

Vanadate. — Die Orthovanadate werden durch Schmelzen des Vanadiumpentoxyds mit der berechneten Menge Karbonat hergestellt. Fügt man zu einem dieser Salze Salpetersäure, so scheidet sich Metavanadinsäure als braunrotes Pulver ab, beim Glühen desselben bleibt ein wenig lösliches, rotes Pulver zurück.

$$2\,HVO_3 = H_2O + V_2O_5.$$

Orthoantimonate sind nicht bekannt.

Thiosäuren. — Es gibt auch diesen eben beschriebenen Salzen analoge Thioverbindungen. Gemischte Oxythiophosphate, wie Na_3PO_3S und Na_3POS_3, wurden schon erwähnt. Diese Verbindungen bilden sich durch Einwirkung von Alkalihydroxyden auf Phosphorpentasulfid. Dies ist ein grauer Körper, der durch direkte Vereinigung von Phosphor mit Schwefel sich bildet. Durch heißes Wasser werden sie leicht zersetzt, deshalb sind die Thioarsenate und Thioantimonate besser bekannt. Arsensulfür As_2S_3, ein gelber Niederschlag, der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenchlorür gebildet wird, und der in gleicher Weise hergestellte orangefarbene Niederschlag Sb_2S_3, Antimontrisulfid, werden von Lösungen der Alkalipolysulfide gelöst. Nach dem Eindampfen dieser Lösungen scheiden sich beim Erkalten Kristalle ab:

$$As_2S_3 + 3\,K_2S_2\,\text{aq} = 2\,K_3AsS_4\,\text{aq} + S.$$

Natriumthioantimonat $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$ ist lange als „Schlippesches Salz“ bekannt. Ein Atom des Schwefels kann in diesem Salz durch Selen ersetzt sein, dadurch entsteht $Na_3SbS_3Se \cdot 9\,H_2O$; dies zeigt die Verwandtschaft des Schwefels mit Selen.

Pyrophosphorsäure. — Beim Erhitzen von Wasserstoff-Dinatriumorthophosphat auf Rotglut bildet sich unter

Wasserverlust Tetranatriumpyrophosphat, eine weiße, zerfließliche Masse:

$$2\,HNa_2PO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Dieses Salz ist in Wasser löslich. Gibt man zu dieser Lösung Bleinitrat, so fällt Bleipyrophosphat aus. Wenn man dann diesen Niederschlag abfiltriert, in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff einleitet, so wird Bleisulfid ausgefällt. Nach dessen Entfernung enthält die Lösung nur Pyrophosphorsäure. Mit Silbernitrat gibt ein lösliches Pyrophosphat einen weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat. Durch diese Reaktion unterscheidet sich diese Säure von der Orthophosphorsäure, welche ein gelbes Silbersalz bildet. Magnesiumpyrophosphat wurde schon erwähnt. Die Pyrophosphate der Metalle, ausgenommen die der Alkalimetalle, sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Säuren aus den gleichen Gründen, die bei Beschreibung der Orthophosphate angeführt wurden.

Kaliumpyroantimonat erhält man durch Schmelzen von Metantimonat $KSbO_3$ mit Ätzkali. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus und läßt das Salz aus der Lösung kristallisieren. Es ist in Wasser leicht löslich. Fügt man zu dieser Lösung die Lösung eines Natriumsalzes, so fällt das fast unlösliche Diwasserstoff-Dinatriumpyroantimonat $H_2Na_2Sb_2O_7$ aus. Dies ist eines der wenigen unlöslichen Natriumsalze.

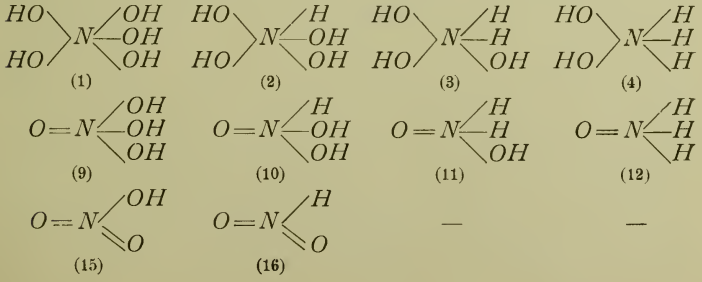
Metasalze. — Wenn Diwasserstoff-Natriumorthophosphat, H_2NaPO_4, oder mikrokosmisches Salz

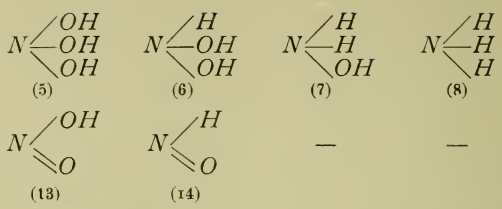
$$H(NH_4)NaPO_4 \cdot 4\,H_2O$$

auf Rotglut erhitzt werden, so entweicht Wasser, im letzteren Falle auch Ammoniak, und es bleibt Natriumhexametaphosphat $(NaPO_3)_6$ zurück. Dies ist eine glasartige, in Wasser lösliche Substanz, die Salze sind meist gelatinös. Die Säure, welche wahrscheinlich auch Hexametaphosphorsäure ist, ist ebenfalls eine glas-

artige, wasserlösliche Substanz, welche beim Glühen von Orthophosphorsäure entsteht, ihre Salze sind gleich den auf Seite 152 erwähnten. Im Gegensatz zu den anderen beiden Phosphorsäuren koaguliert sie eine wässerige Lösung von Eiweiß oder Albumin. Das Silbersalz ist weiß und gelatinös. Die Monometaphosphate sind unlösliche Salze, welche durch Erhitzen der Oxyde, Karbonate, Sulfate oder Nitrate mit überschüssiger Phosphorsäure entstehen, die nicht gebundene freie Phosphorsäure wird mit Wasser entfernt. Die Salze der Alkalien sind sehr wenig löslich. Die Metaarsenate werden in derselben Weise wie die Hexametaphosphate hergestellt; bei Behandlung mit Wasser verbinden sie sich jedoch damit und bilden die Wasserstoff-Metallorthoarsenate zurück, aus denen sie erzeugt werden. Es sind auch einige Pyro- und Metathioarsenate hergestellt worden.

Sauerstoffärmere Verbindungen. — Die Elemente der Stickstoffgruppe zeichnen sich, wie schon erwähnt, dadurch aus, daß sie mehr als eine Valenz haben, die meisten können auch Verbindungen mit Wasserstoff eingehen. Infolge dieser beiden charakteristischen Eigenschaften können diese Elemente eine Anzahl isomerer Verbindungen bilden, d. h. Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, die aber ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen. Einige derartige Verbindungen sind auch bekannt, zum mindesten Derivate derselben. Man wird dies aus folgender Tabelle leichter verstehen können:





(5) (6) (7) (8)

(13) (14)

Der Einfachheit halber sind diese Verbindungen alle als Derivate des Stickstoffs geschrieben, sie mögen jedoch für alle Elemente dieser Gruppe typisch sein.

(1) ist die eigentliche „Orthosäure", aber von keinem dieser Elemente bekannt. (9) ist das erste Anhydrid, das sich als „Orthophosphorsäure" und „Orthoarsensäure" findet. (15) ist die Salpetersäure, welcher die Monometaphosphorsäure, Metavanadinsäure, die Metaarsenate und Metantimonate entsprechen. (2) und (10) sind nicht bekannt, jedoch entspricht die Formel (10) der phosphorigen Säure und (16) den Nitriten. (3) ist auch unbekannt, aber (11) ist durch die unterphosphorige Säure und die Hypophosphite vertreten. (4) ist nicht bekannt. (12) ist vielleicht die Formel des Hydroxylamins, diese Verbindung müßte dann „Oxyammoniak" heißen. In diesen eben beschriebenen Verbindungen ist das Element fünfwertig, in den anderen dreiwertig. (5) ist wahrscheinlich durch die Arsenite vertreten, (13) ist eine zweite Formel für Nitrite. (6) und (14) sind nicht bekannt, (7) ist eine zweite Formel für Hydroxylamin.

Phosphorige Säure. — Wir wollen zuerst die Formeln (8) und (16) betrachten. Im Phosphortrichlorid ist der Phosphor unzweifelhaft dreiwertig. Wenn diese Verbindung im trockenen Luftstrom auf 60 ° erhitzt und dann die Luft durch eiskaltes Wasser geleitet wird, so scheiden sich Kristalle aus, welche nach dem Auswaschen mit Eiswasser und Trocknen im Vakuum die Formel H_3PO_3 zeigen. Die Säure ist jedoch zweibasisch, die

Formel des Natriumsalzes z. B. ist Na_2HPO_3. Phosphorigsäure Anhydrid, P_4O_6, entsteht, wenn Phosphor bei ungenügender Luftzufuhr verbrennt. Es ist eine kristallinische Substanz, die bei 22,5 ° schmilzt und mit kaltem Wasser nur sehr langsam reagiert unter Bildung von phosphoriger Säure. Diese Tatsachen lassen auf eine molekulare Umlagerung von $P(OH)_3$ zu $O=PH(OH)_2$ schließen. Bei Betrachtung des Äthyläthers dieser Säure wird man die Richtigkeit dieser Vermutung erkennen können.

Konstitution der phosphorigen Säure. — Wenn Phosphortrichlorid mit einer Lösung von Natriumäthylat, $Na(OC_2H_5)_2$, in Alkohol behandelt wird, so bildet sich Triäthylphosphit, $(C_2H_5)_3PO_3$ oder $P(OC_2H_5)_3$, entsprechend $P(OH)_3$. Diese Verbindung ist flüssig und siedet bei 191 °. Es gibt auch eine dem Phosphorwasserstoff, PH_3, analoge Verbindung von der Formel $PH_2(C_2H_5)$, welche Äthylphosphin genannt wird und durch Oxydation eine zweibasische, der phosphorigen Säure analoge Säure gibt:

$$O=P(C_2H_5)(OH)_2.$$

Diese Verbindung wird Äthylphosphorsäure genannt, auch ihr Äthyläther

$$O=P(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$$

ist bekannt, der mit Äthylylphosphit isomer ist. Äthylphosphit ist ein Derivat des dreiwertigen Phosphors; während der Diäthyläther der Äthylphosphorsäure sich vom fünfwertigen Phosphor herleitet. Das Anhydrid der Phosphinsäure $O=PH(OH)_2$

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{P}}=O$$

würde nicht P_2O_3, sondern sein, wie (16) zeigt. Diese Substanz bildet sich jedoch nicht beim Erhitzen von phosphoriger Säure, denn diese zersetzt sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$4\,H_3PO_3 = PH_3 + 3\,H_3PO_4.$$

Eine zweite Art der salpetrigsauren Salze zeigt die gleiche Formel.

Nitrite. — Wenn ein Alkalinitrat mit metallischem Blei erhitzt wird, so bildet sich Bleimonoxyd und Alkalinitrit:

$$KNO_3 + Pb = PbO + KNO_2.$$

Das Nitrit ist ein weißes, schmelzbares, in Wasser leicht lösliches Salz. Säuert man eine sehr verdünnte Lösung mit Schwefelsäure an, so entsteht eine verdünnte Lösung von salpetriger Säure. Wenn man diese erwärmt, erfolgt eine ziemlich komplizierte Reaktion. Zuerst bildet sich das Anhydrid:

$$2\,HNO_2\,\text{aq} = H_2O\,\text{aq} + N_2O_3.$$

Dieses Anhydrid reagiert wieder mit Wasser und zersetzt sich in folgender Weise:

$$3\,N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_3 + 4\,NO.$$

Ein Teil des Anhydrids verflüchtigt sich, indem es sich in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zersetzt:

$$N_2O_3 = NO + NO_2.$$

Die Nitrite sind weiße, leicht lösliche, kristallisierte Salze, nur das Bleisalz, $Pb(NO_2)_2$, und Silbersalz, $AgNO_2$, sind schwer löslich. Die salpetrige Säure ist eine schwache Säure, daher werden die Nitrite durch stärkere Säuren zersetzt; die Zersetzung geht in der oben beschriebenen Weise vor sich. Aus diesen Umsetzungen läßt sich jedoch kein Schluß auf die Konstitution der salpetrigen Säure ziehen. Um davon ein Bild zu erhalten, muß man die Alkyläther, z. B. Äthylnitrit, betrachten.

Konstitution der Nitrite. — Äthylnitrit entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkohol. Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem Geruch. Beim Kochen mit einer Ätznatronlösung wird sie verseift, indem die Äthylgruppe wieder durch Natrium ersetzt wird:

$$O{=}N{-}O(C_2H_5) + NaOH\,\text{aq}$$
$$= O{=}N{-}ONa\,\text{aq} + C_2H_5OH.$$

Behandelt man Äthylnitrit mit Zinn und Salzsäure — mit anderen Worten, läßt man darauf naszierenden Wasserstoff einwirken —, so bildet sich Ammoniak (mit wenig Hydroxylamin) und Alkohol:

$$O{=}N{-}H \quad \text{oder} \quad O + N{-}H + HO(C_2H_5).$$

Natriumnitrit hat daher wahrscheinlich die Formel $O{=}N{-}ONa$. Wenn Silbernitrit in einem geschlossenen Rohre mit Jodäthyl erhitzt wird, so bildet sich eine Verbindung, welche zwar dieselbe Zusammensetzung, wie Äthylnitrit, hat, aber mit diesem nicht identisch ist. Man schreibt ihr die Formel $N{-}(C_2H_5)$ zu; denn beim Erhitzen mit Ätznatron wird sie nicht verseift, sondern ein Wasserstoffatom der Äthylgruppe wird durch das Element Natrium ersetzt, indem sich $N{-}(C_2H_4Na)$ bildet. Mit Hilfe naszierenden Wasserstoffs können die beiden Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, und es entsteht Äthylamin, eine dem Ammoniak analoge Verbindung $N{-}(C_2H_5)$. Dies beweist, daß die Äthylgruppe in der Nitroäthan genannten Verbindung direkt mit dem Stick-

stoffatom verbunden ist. Demnach scheint es, daß das Silbernitrit die Formel $\begin{matrix} O \\ \| \\ N-Ag \\ \| \\ O \end{matrix}$ und nicht $O=N-OAg$ hat. Daraus folgt weiter, daß zwei salpetrige Säuren existieren müssen, $O=N-OH$ und $\begin{matrix} O \\ \| \\ N-H \\ \| \\ O \end{matrix}$, die erstere (13) ist ein Derivat des dreiwertigen, und die letztere (16) des fünfwertigen Stickstoffes. Diese beiden Säuren kennt man aber nicht, man kann nur die Konstitutionsformeln der Salze aus den oben beschriebenen Reaktionen vermuten.

Arsenite. — Die Arsenite sind Salze der Säure H_3AsO_3. Eines der bekanntesten ist saures, arsenigsaures Kupfer, „Scheeles Grün", $HCuAsO_3$. Man stellt es dar, indem man zu einer Kupfersulfatlösung Kaliumarsenit, Arsentrioxyd und etwas Ammoniak fügt. Es gibt auch Pyroarsenite, $K_4As_2O_5$, Metarsenite, $KAsO_2$, ferner Ortho- und Meta-thioarsenite, K_3AsS_3 und $KAsS_2$. Diese Salze zeigen keine Isomerie, wie die Phosphite und Nitrite, sie sind unzweifelhaft Salze von $As(OH)_3$ und $O=As-OH$ und den entsprechenden Sulfosäuren; die diesen Sulfosalzen entsprechenden Säuren sind indessen nicht bekannt. Natriumantimonit, $NaSbO_2$, und Metathioantimonit, $NaSbS_2$, entstehen, wenn man Antimontrioxyd, Sb_4O_6, oder -Trisulfid, Sb_2S_3, in Ätzkali löst und die gebildeten Salze mit Alkohol fällt.

Hypophosphite. — Die unterphosphorige Säure, H_3PO_2, ist eine einbasische Säure. Natriumhypophosphit hat die Formel $Na(H_2PO_2)$, die Formel der Säure ist daher analog der in (11) der Tabelle auf Seite 159

gegebenen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2\,H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4.$$

Hieraus müßte man schließen, daß ein Teil des Wasserstoffes schon an den Phosphor gebunden war. Die Salze geben auch Phosphorwasserstoff, sowie Phosphat und freien Wasserstoff. Die freie Säure wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Bariumsalz hergestellt; das Salz entsteht, wenn man gelben Phosphor und Ätzbaryt kocht:

$$2\,P_4 + 3\,Ba(OH)_2\,\text{aq} + 6\,H_2O = 2\,PH_3 + 3\,Ba(H_2PO_2)_2\,\text{aq}.$$

Die unterphosphorige Säure bildet weiße Kristalle, welche bei 17,4 ° schmelzen. Sie hat reduzierende Kraft, sie reagiert mit Silbernitrat z. B. in der Weise, daß sie metallisches Silber niederschlägt, wobei sich Phosphorsäure bildet. Durch Einwirkung der unterphosphorigen Säure auf Jodwasserstoff entsteht Phosphoniumjodid und phosphorige Säure:

$$3\,H(H_2PO_2) + HJ = 2\,H_2(HPO_3) + PH_4J.$$

Zu dieser Gruppe gehören noch zwei Säuren, die auf Seite 159 nicht mit aufgeführt wurden, ihre Struktur ist gleich der des Hydrazins oder des flüssigen Phosphorwasserstoffes, H_2N-NH_2 oder H_2P-PH_2, in denen 2 Atome Stickstoff, bezw. Phosphor direkt miteinander verbunden sind. Diese sind die phosphatische Säure, die auch manchmal Unterphosphorsäure genannt wird,

$$\begin{array}{l} O=P=(OH)_2 \\ \quad\quad | \\ O=P=(OH)_2 \end{array}$$

und die untersalpetrige Säure $\begin{array}{l} N-(OH) \\ \| \\ N-(OH) \end{array}$. Die erste dieser beiden Säuren entsteht in geringen Mengen neben Orthphosphorsäure und phosphoriger Säure, wenn sich

Phosphor an feuchter Luft oxydiert. Man stellt sie am besten aus ihrem Silbersalz dar, indem man die äquivalente Menge Salzsäure hinzufügt. Unterphosphorsaures Silber entsteht, wenn man 6 g Silber in 100 g Salpetersäure, mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, löst, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und 8 bis 9 g Phosphor hinzufügt. Sobald die heftige Entwicklung von Stickoxydgasen aufhört, läßt man die Flüssigkeit erkalten, worauf Silberhypophosphat auskristallisiert. Die Säure hat keine reduzierenden Eigenschaften, daraus folgt also, daß sie kein Wasserstoffatom enthält, das durch Addition von Sauerstoff eine Hydroxylgruppe bilden könnte. Das Natriumsalz, $Na_4 P_2 O_6$, wird durch Bromwasser in Pyrophosphat übergeführt; diese Umsetzung erfolgt durch Addition von Sauerstoff.

$$\begin{array}{c} O{=}P{=}(OH)_2 \\ | \\ O{=}P{=}(OH)_2 \end{array} + O = \begin{array}{c} O{=}P{=}(OH)_2 \\ | \\ O \\ | \\ O{=}P{=}(OH)_2 \end{array}$$

Das Anhydrid dieser Säure würde sein:

$$\begin{array}{c} O = P = O \\ | \\ O = P = O \end{array}$$

Eine Verbindung der Formel $P_2 O_4$ entsteht zwar durch unvollständige Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff, da diese aber mit Wasser Orthophosphorphorsäure und phosphorige Säure gibt, ist sie aller Wahrscheinlichkeit nach Phosphorylphosphat,

$$O{=}P - O - P \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{array}.$$

Die Hyponitrite stellt man durch Einwirkung von Natriumamalgam, das ist eine Legierung des Natriums mit Quecksilber, und zwar etwa 4 % des ersteren, auf eine Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit dar. Nachdem die

Mischung einige Tage gestanden hat, säuert man sie mit Essigsäure schwach an und fügt Silbernitrat hinzu. Es fällt ein gelber Niederschlag von Silberhyponitrit. Andere Hyponitrite erhält man, indem man zu diesem Salz die berechnete Menge der entsprechenden Chloride zusetzt. Die Säure kann man durch Zusatz der äquivalenten Menge einer sehr verdünnten Salzsäure frei machen. Beim Erwärmen dieser Lösung entweicht Stickoxydul, dieses bildet jedoch mit Wasser diese Säure nicht zurück.

Daß diese Säure die Formel $H_2N_2O_2$ und nicht HNO hat, geht aus ihrer Bildung aus Hydroxylamin und salpetriger Säure hervor. Vereinigt man die verdünnten Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit, so verliert das dabei gebildete Hydroxylaminnitrit Wasser:

$$HO-NH_2 + O=N-OH = H_2O + HO-N=N-OH.$$

Auf Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz dieser Säure aus.

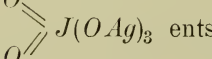
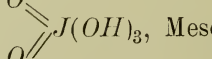
Kapitel VIII.

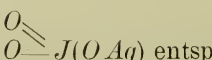
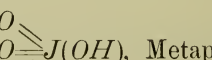
Die Oxysäuren der Halogene: Perchlorate und Perjodate, Chlorate, Bromate und Jodate, Chlorite, Hypochlorite, Hypobromite und Hypojodite. — Säuren des Schwefels, Selens und Tellurs, des Molybdäns, Wolframs und Urans und deren Salze. — Perchromate, Persulfate, Perborate und Perkarbonate.

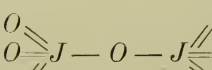
Die Formeln der Halogensäuren zeigen einige Analogie mit denen der Stickstoffgruppe, da die Halogene auch ungerade Wertigkeiten haben. Während jedoch fünf die höchste Valenz der zur Stickstoffgruppe gehörigen Elemente ist, sind Chlor und Jod in der Perchlor- und Perjodsäure siebenwertig. In der Chlor-, Brom- und Jodsäure sind die Elemente fünfwertig, in der chlorigen Säure dreiwertig und einwertig in den Hypochloriten, Hypobromiten und Hypojoditen. Eine kurze Tabelle, analog der auf Seite 159 gegebenen, zeigt die Beziehungen dieser Verbindungen zueinander:

$J(OH)_6(ONa)$ entspricht $J(OH)_7$, Orthoperjodate,

$O=J(OAg)_5$ entspricht $O=J(OH)_5$, Paraperjodate,


entspricht

Mesoperjodate,


entspricht

Metaperjodate,

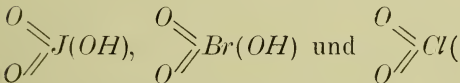

Perjodsäureanhydrid.

ist nicht bekannt.

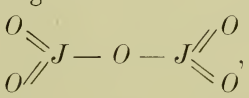
Die Perchlorsäure, $O_3Cl(OH)$, die der Metaperjodsäure entspricht, ist von allen Halogenen der einzige Repräsentant dieser Säure. Die Perjodate dagegen bilden ebenso wie die Phosphate noch komplexere Säuren. So gibt es Salze der Di-Orthoperjodsäure, $H_8J_2O_{11}$, der Di-mesoperjodsäure, $H_4J_2O_9$, wie auch der Tetra- und Hexaperjodsäure, $H_{10}J_4O_{19}$ und $H_{20}J_6O_{31}$.

$J(OH)_5$ ist Orthojodsäure; Orthochlor- und Orthobromsäure sind nicht bekannt. Ebenso kennt man nicht die Säure $O{=}J(OH)_3$, noch die gleiche Chlor- und Bromsäure.

Die Jod-, Brom- und Chlorsäure haben die Formeln:



Die Verbindung:



Jodsäureanhydrid, ist das einzige bekannte Anhydrid.

Man hat auch eine Trijodsäure, HJ_3O_8, dargestellt.

Die chlorige Säure, $O{=}Cl-(OH)$, ist die einzige Säure, in welcher ein Halogen dreiwertig ist.

Das Hypojodit, -bromit und -chlorit des Natriums und einiger anderer Metalle, $J-(ONa)$, $Br-(ONa)$ und $Cl-(ONa)$, ist in Lösung beständig.

Hypochlorite. — Bei der Herstellung aller dieser eben erwähnten Verbindungen geht man von den Hypohalogeniten aus. Diese werden durch Einwirken des Halogens auf ein Hydroxyd in kalter wässeriger Lösung dargestellt:

$$2\,NaOH\,\text{aq} + Cl_2\,(Br_2,\ J_2) = NaCl\,(NaBr,\ NaJ)\,\text{aq} + H_2O + NaOCl\,(NaOBr,\ NaOJ)\,\text{aq}.$$

Chlormonoxyd, Cl_2O, entsteht, wenn man über trockenes Quecksilberoxyd, das durch Fällung aus Quecksilberchlorid vermittelst Ätznatrons hergestellt ist, trockenes

Chlorglas leitet. Das Rohr, in welchem das Oxyd aufgefangen wird, muß mit Eis gekühlt werden; denn das Monoxyd, welches eine dunkelbraune, sehr unbeständige Flüssigkeit ist, siedet schon bei 6 °. Die Gleichung ist:

$$2\,HgO + 2\,Cl_2 = Hg_2Cl_2O + Cl - O - Cl.$$

Die Dichte bei 10 ° entspricht der oben angeführten Formel. Wenn man das Quecksilberoxyd in Wasser suspendiert und Chlor hindurchleitet, so bildet sich eine Lösung von unterchloriger Säure. Sie ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit einem nicht unangenehmen, an Chlor erinnernden Geruche. Beim Konzentrieren zersetzt sie sich in Wasser, Chlor und Sauerstoff. Mit Salzsäure reagiert sie sofort und bildet Wasser und Chlor:

$$H - O - Cl\,\text{aq} + H - Cl\,\text{aq} = Cl_2 + H_2O\,\text{aq}.$$

Das wichtigste Hypochlorit ist eine Doppelverbindung, die durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk entsteht, und „Chlorkalk“ oder „Bleichpulver“ genannt wird, ein weißes, nicht kristallisiertes Pulver, welches nach unterchloriger Säure riecht. Seine Formel ist $Cl - Ca - O - Cl$. Daß dieser Körper eine Verbindung und nicht eine Mischung von Kalziumchlorid und -hypochlorit ist, geht daraus hervor, daß der Chlorkalk nicht zerfließlich, das Kalziumchlorid dagegen ein sehr zerfließliches Salz ist. Kalziumchlorid und -hypochlorit sind beide sehr lösliche Salze, Chlorkalk dagegen ist nur wenig löslich, läßt man jedoch eine gesättigte Lösung desselben erkalten, so kristallisiert nur Hypochlorit aus; dies beweist, daß Chlorkalk in Lösung in diese beiden Salze dissoziiert ist. Diese riecht ebenso wie die der anderen Hypochlorite. Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure und nur wenig ionisiert, daher werden das Kalzium und die anderen Salze durch die Ionen des Wassers hydrolysiert, und daher ist auch in der Lösung freie Säure und freie Base enthalten; erstere ist an ihrem Geruch zu erkennen. Ionen haben keinen Geruch, deshalb kann man Salz-

lösungen nicht riechen, sondern nur flüchtige, nicht ionisierte Verbindungen.

Wenn man Chlorkalk mit soviel Säure destilliert, die gerade genügt, um die unterchlorige Säure in Freiheit zu setzen, so destilliert diese über. Wendet man aber einen Überschuß von Schwefel- oder Salzsäure an, so wird freies Chlor gebildet, indem die eine oder andere dieser Säuren mit der unterchlorigen Säure reagiert. Durch Hinzufügen von Spuren eines Kobaltsalzes zur Chlorkalklösung wird beim Erwärmen Sauerstoff entwickelt. Eine solche Reaktion nennt man eine „katalytische“ man nimmt an, daß dabei abwechselnd ein Kobaltoxyd, Co_4O_7, gebildet und wieder zersetzt wird. Diese Reaktion ist jedoch noch nicht völlig klargestellt.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalkes in Gegenwart einer Säure beruht auf der Bildung freien Sauerstoffes, welcher den unlöslichen braunen Farbstoff der ungebleichten Baumwolle oder Leinen oxydiert und in lösliche Verbindungen überführt, die sich durch Auswaschen entfernen lassen.

Chlorate. — Beim Erhitzen zersetzen sich die Hypochlorite und bilden ein Gemisch von Chlorat und Chlorid:

$$3\,NaOCl\,\text{aq} = NaClO_3\,\text{aq} + 2\,NaCl\,\text{aq}.$$

Gewöhnlich stellt man Chlorate in der Weise dar, daß man einen Chlorstrom durch heiße „Kalkmilch“ leitet. Man stellt diese letztere her, indem man Kalziumhydroxyd in Wasser teilweise suspendiert und teilweise löst. Außerdem fügt man eine dem sechsten Teile des Kalkes äquivalente Menge Kaliumchlorid hinzu. Es tritt dann folgende Reaktion ein:

$$6\,Ca(OH)_2\,\text{aq} + 2\,KCl\,\text{aq} + 6\,Cl_2 = 6\,CaCl_2\,\text{aq} + 2\,KClO_3\,\text{aq} + 6\,H_2O.$$

Beim Verdampfen scheidet sich zunächst das wenig lösliche Kaliumchlorat in Kristallen ab, während das sehr

leicht lösliche Kalziumchlorid in Lösung bleibt. Das Kaliumchlorat wird durch Umkristallisieren gereinigt. Es ist ein weißes, glänzendes Salz, welches in dünnen Plättchen kristallisiert. Es schmilzt leicht und entwickelt, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, Sauerstoff. Gleichzeitig wird dabei ein Teil des Chlorats zu Perchlorat oxydiert:

$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$ und $KClO_3 + O = KClO_4$.

Perchlorate. — Wenn man mit dem Erhitzen aufhört, sobald das Salz teigig geworden ist und es dann mit Wasser behandelt, so löst sich Kaliumchlorid, und das viel weniger lösliche Perchlorat bleibt zurück. Dieses kann durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Da nur sehr wenige Kaliumsalze in Wasser unlöslich sind, ist es nicht günstig, zur Herstellung der Chlorsäure das Kaliumsalz zu verwenden. Für diesen Zweck benutzt man besser das Bariumsalz, das man aus Barytwasser und Chlor herstellt. Wenn man eine Lösung dieses Salzes mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure mischt, so scheidet sich Bariumsulfat aus und die Chlorsäure bleibt in der Lösung.

Chlorperoxyd. — Nach Abfiltrieren des Bariumsalzes kann man die Lösung durch Destillation im Vakuum bei niedriger Temperatur konzentrieren. Es bleibt die Säure als farblose, sirupartige Flüssigkeit zurück, welche sich bei 100 ° in Perchlorsäure, Wasser und Chlorperoxyd, ClO_2, zersetzt. Diese letztere Verbindung ist bei dieser Temperatur nicht beständig und zersetzt sich weiter in Chlor und Sauerstoff. Man kann sie jedoch herstellen, wenn man ein Gemisch von Kaliumchlorat und konzentrierter Schwefelsäure nicht über 40 ° erwärmt; die Chlorsäure zersetzt sich, gleich nachdem sie sich gebildet hat:

$$3\,HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2\,ClO_2.$$

Diese Verbindung ist eine dunkelrote Flüssigkeit, die sich bei 10,6 ° zu einem rötlichbraunen Gase ver-

flüchtigt. Im Gegensatz zum Stickstoffdioxyd bildet es keine Doppelmoleküle; Cl_2O_4 ist nicht bekannt. Es gleicht jedoch dem NO_2 in seiner Einwirkung auf Wasser, während dieses eine Mischung von salpetriger Säure und Salpetersäure gibt, bildet Chlorperoxyd mit Alkali Chlorit und Chlorat:

$$2\,ClO_2 + 2\,KOH\,aq = KClO_2\,aq + KClO_3\,aq + H_2O.$$

Chlorate sind ebenso wie Nitrate in Wasser leicht löslich, Blei- und Silberchlorit dagegen sind ebenso wie die Nitrite sehr wenig lösliche Salze. Von den Perchloraten ist das Bleisalz das einzige Salz, das sich nicht leicht in Wasser löst.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich die Chlorsäure leicht, wenn man ihre wässerige Lösung erwärmt; die chlorige Säure ist noch weniger beständig. Die Perchlorsäure dagegen, welche durch Destillation von Kaliumperchlorat mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden kann, ist relativ beständig, was schon daraus hervorgeht, daß sie sich ohne Zersetzung destillieren läßt. Sie ist eine ölige Flüssigkeit mit saurem Geschmack. In Berührung mit einem oxydierbaren Körper explodiert sie leicht. Die entsprechende Perbromsäure ist nicht bekannt.

Hypobromite. — Die Hypobromite bilden sich neben Bromiden, wenn man Alkalilösungen mit Brom mischt. Die Lösung färbt sich gelb und nimmt einen dem Seetang gleichenden Geruch an. Beim Erwärmen der Hypobromite vollzieht sich dieselbe Reaktion wie bei den Hypochloriten. Das Hypobromit gibt Bromid und Bromat, das letztere kann durch Kristallisation von dem Gemisch getrennt werden.

Bromate. — Bromate sind weiße, in Wasser lösliche Salze; sie zersetzen sich beim Erhitzen nicht in Perbromat und Bromid. Da das Perbromat unbeständig ist, entsteht nur Bromid und Sauerstoff. Beim Erwärmen

reagiert Bromsäure mit Wasser, indem sich Hydrobromsäure, Brom und Sauerstoff bildet. Es gibt keine dem ClO_2 analoge Bromverbindung, deshalb ist auch die bromige Säure nicht bekannt.

Hypojodite. — Die Bildung der Hypojodite ist der der Hypochlorite analog, jedoch kennt man diese Salze nur mit Jodiden gemischt. Sie verwandeln sich ebenso wie die Hypochlorite beim Erhitzen in Jodid und Jodat. Aus dem Bariumsalz wird die Jodsäure hergestellt. Leichter erhält man sie jedoch. wenn man Jod mit Salpetersäure erhitzt, denn Jod kann leichter oxydiert werden als Chlor oder Brom; man kann auch Chlorwasser als Oxydationsmittel benutzen.

Jodsäure. — Die Jodsäure ist eine weiße, kristallisierte, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Sie ist eine starke Säure; ihre Salze stellt man dar, indem man die Säure mit Hydroxyden oder Karbonaten neutralisiert. Mischt man Lösungen von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure, so wird durch wechselseitige Umsetzung Jod in Freiheit gesetzt:

$$HJO_3\,\text{aq} + 5\,HJ\,\text{aq} = 3\,J_2 + 3\,H_2O\,\text{aq}.$$

Perjodsäure. — Die Oxydation von Jodsäure zu Perjodsäure erreicht man mit Hilfe einer Lösung von Natriumhypochlorit. Leichter ist es, Jod in einer Lösung von Natriumkarbonat zu lösen, und dann die Lösung mit Chlor zu sättigen. Das zunächst gebildete Jodat wird in Perjodat übergeführt:

$$NaJO_3\,\text{aq} + NaOCl\,\text{aq} = NaCl\,\text{aq} + NaJO_4\,\text{aq}.$$

Da das Perjodat in Wasser sehr wenig löslich ist, kristallisiert es beim Konzentrieren der Lösung aus. Mischt man die Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so wird Tri-Wasserstoff-Di-Silberperjodat ausgefällt. Wenn dieses in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft wird, kristallisiert

Silberperjodat aus, $AgJO_4$. Beim Mischen mit Wasser erleidet dieses Salz folgende Veränderung:

$$2\,AgJO_4 + 4\,H_2O = H_3Ag_2JO_6 + H_5JO_6 \text{ aq.}$$

Das Silbersalz, welches in Wasser unlöslich ist, wird durch Filtration entfernt, und die Perjodsäure scheidet sich beim Verdampfen in Kristallen ab. Sie bildet weiße Prismen. Beim Erhitzen auf 130 ° zersetzt sie sich in Jodpentoxyd, J_2O_5, einen weißen Körper, der sich auch neben Wasser und Sauerstoff bildet, wenn Jodsäure auf 170 ° erhitzt wird. Bei 180 ° zersetzt sich das Pentoxyd langsam in Jod und Sauerstoff.

Thermische Daten. — Aus der kurzen Beschreibung, welche eben gegeben wurde, kann man sehen, daß die Oxyde des Jods und deren Verbindungen in der Regel stabiler sind, als die des Broms oder Chlors. Dies hängt mit der Wärmemenge zusammen, die bei ihrer Bildung entwickelt oder verbraucht wird. Man kann diese Wärme selten direkt bestimmen; dies ist überhaupt nicht möglich, wenn die Verbindungen unter Wärmeabsorption gebildet werden. Wenn z. B. sich Chlor mit Sauerstoff zu einem Grammolekül Cl_2O vereinigt, so wird so viel Wärme absorbiert, daß 17 800 g Wasser um 1 ° abgekühlt würden, oder, was dasselbe ist, bei der Zersetzung von einem Grammolekül Cl_2O wird so viel Wärme entwickelt, daß die Temperatur 17 800 g Wasser um 1 ° erhöht werden kann. Diese Zahl nennt man die Bildungswärme der Substanz. Die Bildung der Chlorsäure aus Chlor, Sauerstoff und Wasser vollzieht sich unter einer Wärmeabsorption von 24 000 Kalorien. Diese Substanzen sind daher beide sehr unbeständig. Die Vereinigung von Jod und Sauerstoff dagegen geht unter Entwicklung von 45 300 Kalorien vor sich, außerdem werden noch 2600 Kalorien frei, wenn sich das Oxyd mit Wasser zu Jodsäure vereinigt. Die Perchlorsäure bildet sich auch unter Wärmeentwicklung (4200 Kalorien), daher ist diese Säure, wie auch Jod- und

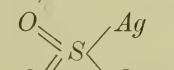
Perjodsäure, verhältnismäßig stabil. Die Wärmeentwicklung bezw. -absorption bei Bildung einer Verbindung steht also im direkten Zusammenhang mit deren Beständigkeit, genau ist jedoch das Verhältnis dieser beiden Größen zueinander bisher nicht festgestellt worden.

Säuren, die sich von Elementen mit geradzahliger Valenz ableiten. — Die Elemente der Molybdän- und der Schwefelgruppe können zwei-, vier- und sechswertig auftreten. Diesen Verbindungen entsprechen solche des Chroms, Mangans und Eisens. Schwefel und Mangan können auch Verbindungen bilden, die in ihrer Formel analog den Perchloraten sind, das sind die Permanganate und Persulfate. Die Verbindungen, in denen diese Elemente zweiwertig auftreten, haben jedoch keine sauren Eigenschaften. Die Oxyde, in denen Chrom, Mangan und Eisen zweiwertig sind, haben mehr oder weniger basische Eigenschaften, d. h. ihre Hydroxyde sind in Element und Hydroxyl ionisiert und bilden daher mit Säuren Salze. Die Oxyde MoO_2 und UO_2 haben auch einen schwach basischen Charakter, ebenso wie TeO_2. MnO_2 dagegen ist das Anhydrid einer schwachen Säure, und SO_2 und SeO_2 sind Anhydride von gut ausgeprägten Säuren, der schwefligen Säure, H_2SO_3, und der selenigen Säure, H_2SeO_3.

Oxyde des Schwefels, Selens und Tellurs und die entsprechenden Säuren. — Schwefel, Selen und Tellur verbrennen beim Erhitzen an der Luft und bilden hauptsächlich das Dioxyd. Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, das den bekannten Geruch nach brennendem Schwefel hat. Bei -8^0 wird es flüssig und gefriert bei -79^0. Das Gas löst sich in Wasser unter Bildung von H_2SO_3. Aus einer bei -6^0 gesättigten Lösung dieses Gases in Wasser scheiden sich Kristalle der Formel $H_2SO_3 \cdot 8\,H_2O$ ab. Dieser Körper ist ein Hydrat der schwefligen Säure. Selenigsäureanhydrid ist ein weißer

Körper, der sich auch in Wasser löst. Aus der Lösung kristallisiert selenige Säure aus, ihre Formel ist H_2SeO_3. Es müßte natürlich scheinen, daß diese Säuren die Strukturformeln $O=S=(OH_2)$ und $O=Se=OH)_2$ haben, da die Oxyde $O=S=O$ und $O=Se=O$ sind. Ferner sind auch die Chloride $O=S=Cl_2$ und $O=Se=Cl_2$, Thionyl- und Selenylchlorür bekannt. Diese Chloride reagieren sofort mit Wasser unter Bildung von Säuren. Man muß annehmen, daß das Chlor wie gewöhnlich durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$O=S=Cl_2 + 2\,HOH = O=S=(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Es findet sich hier aber eine Erscheinung ähnlich der bei der salpetrigen und phosphorigen Säure angegebenen, daß nämlich z. B. das Natriumsulfit die Formel $O=S=(ONa)_2$ hat, während man dem Silbersulfit besser die Formel  gibt, in welcher der Schwefel sechswertig ist.

Isomere Sulfite. — Thioalkohol oder Äthylhydrosulfid (auch „Mercaptan“ genannt) wird beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oxydiert und in Äthylsulfonsäure übergeführt:

$$C_2H_5SH + 3\,O = C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH.$$

Dies ist eine einbasische Säure; ihr Äthyläther ist

$$C_2H_5\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O-C_2H_5.$$

Wenn Natriumsulfit mit Äthyljodid erwärmt wird, entsteht eine isomere Verbindung der Formel:

$$C_2H_5 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{S} - O - C_2H_5.$$

Daß diese Konstitution die richtige ist, ist dadurch bewiesen, daß diese Verbindung, wenn sie durch Kochen mit Alkali verseift wird, sich in Alkohol und Sufit zersetzt:

$$C_2H_5O - \overset{\overset{O}{\|}}{S} - OC_2H_5 + 2\,KOH$$
$$= 2\,C_2H_5OH + O{=}S\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix},$$

während die Verseifung des Äthylsulfonsäureäthyläthers äthylsulfonsaures Kali und Alkohol gibt:

$$C_2H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - O - C_2H_5 + KOH$$

$$= C_2H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - OK + C_2H_5OH.$$

Wenn diese Säure mit Phosphorchlorid destilliert wird, bildet sich das Säurechlorid:

$$C_2H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - Cl,$$

das mit naszierendem Wasserstoff zu Äthylhydrosulfid reduziert wird, der Substanz, aus welcher ursprünglich die Säure durch Oxydation erhalten wurde. Man nimmt daher an, daß in diesem Falle der Kohlenstoff direkt mit dem Schwefelatom verbunden ist, während im Äthylsulfit der Kohlenstoff mit dem Schwefel durch Sauerstoff vereinigt ist. Es folgt daraus, daß die schweflige Säure

die Formel $O=S\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, die Sulfonsäure dagegen die Formel $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$ haben muß. Das Silbersalz ist ein Sulfonat, das Kaliumsalz dagegen ein Sulfit. Diese Eigentümlichkeit findet sich nicht beim Selen oder Tellur. Es scheint gewiß, daß diesen Säuren die Formeln $O=Se\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ und $O=Te\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ zukommen, man weiß jedoch nicht, in welcher Weise eine Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser zu formulieren ist.

Sulfite. — Die Sulfite, Selenite und Tellurite der Alkalien sind in Wasser lösliche Salze; die der meisten anderen Metalle dagegen sind nur wenig löslich. Die Doppelsalze mit Wasserstoff („saure Salze") dagegen sind löslich, z. B. das saure Kalziumsulfit $Ca(HSO_3)_2$. Durch stärkere Säuren werden alle Sulfite zersetzt, indem in verdünnten Lösungen schweflige Säure frei wird, während bei konzentrierten Lösungen das Anhydrid, Schwefeldioxyd, gasförmig entweicht. In gleicher Weise werden aus Lösungen von Seleniten und Telluriten durch starke Säuren selenige und tellurige Säure in Freiheit gesetzt.

Die in ihrer Zusammensetzung den Pyrophosphaten gleichenden Pyrosulfite, z. B.:

$$KO-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-OK$$

kristallisieren aus, wenn man in eine Lösung von Alkalikarbonat Schwefeldioxyd leitet.

Die schweflige Säure ist ein Reduktionsmittel, indem sie Verbindungen Sauerstoff entzieht und dabei selbst zu Schwefelsäure oxydiert wird. Sie wird zum Bleichen von Wollstoffen verwendet und verwandelt dabei

den unlöslichen Farbstoff in eine lösliche farblose Verbindung, die mit Wasser ausgewaschen werden kann. Außerdem hat sie auch antiseptische Wirkung. Man fügt sie daher zu Flüssigkeiten, die der Gärung unterliegen, wenn man den Gärungsprozeß unterbrechen will.

Kocht man selenige oder tellurige Säure mit einer Lösung von schwefliger Säure, so scheidet sich Selen oder Tellur ab:

$$H_2 SeO_3 \text{ aq} + 2\ H_2 SO_3 \text{ aq} = Se + 2\ H_2 SO_4 \text{ aq} + H_2 O.$$

Mit Schwefelwasserstoff erzeugt schweflige Säure einen Niederschlag von Schwefel:

$$H_2 SO_3 \text{ aq} + 2\ H_2 S \text{ aq} = 3\ S + 3\ H_2 O \text{ aq}.$$

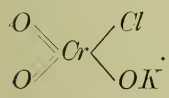
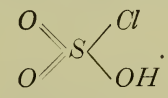
Diese Reaktion erinnert an die wechselseitige Umsetzung zwischen Chlorwasserstoff- und unterchloriger Säure, sowie Jodwasserstoff- und Jodsäure, wobei auch die Elemente frei werden.

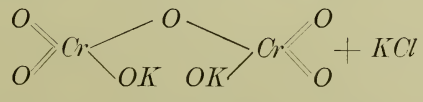
Säurechloride. — Schwefeldioxyd vereinigt sich mit Chlor, wenn ein Gemisch dieser beiden Gase dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, oder wenn es über schwach erhitzte Holzkohle geleitet wird. Es bildet sich dabei Sulfurylchlorid $\begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$. Dies ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche bei 77 ° siedet. Auf Zusatz von Wasser bildet sich sofort Schwefelsäure, indem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$\begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} + \begin{matrix} H-OH \\ H-OH \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix}.$$

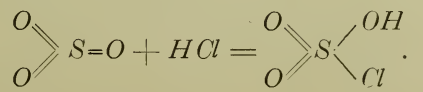
Selen und Tellur bilden gleiche Verbindungen, ebenso auch Molybdän, Wolfram, Uran und auch Chrom. Molybdän-, Wolfram- und Uransäurechlorid bilden sich, wenn Chlor über die rotglühenden Dioxyde geleitet wird. Mit Wasser zersetzen sich diese Säurechloride nicht, durch Kochen mit Alkalien jedoch

werden sie in Molybdate, Wolframate und Uranate übergeführt. Chromylchlorid bildet sich, wenn ein Chromat und Chlorid mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert wird. Es wirkt dabei Chlorwasserstoff auf Chromtrioxyd in folgender Weise ein: $CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$. Die Gegenwart der Schwefelsäure ist für die Wasserentziehung erforderlich, da Chromylchlorid durch Wasser sofort zersetzt wird, wobei sich Chromsäure bildet. Das Chlorid ist eine tief rote, rauchende Flüssigkeit, die sich im Aussehen kaum vom Brom unterscheidet; sie siedet bei 118 °. Ein Manganylchlorid soll auch dargestellt worden sein.

Die Konstitution der Säuren ist aus der der Chloride ersichtlich. Beim Chrom gibt es eine intermediäre Verbindung zwischen Chromylchlorid und Kaliumchromat, welche Chlorochromat genannt wird. Ihre Formel ist  . Mit Schwefel kennt man eine entsprechende Säure, die Chlorschwefelsäure oder besser Chlorsulfonsäure genannt:  . Diese Körper werden durch Mischung dargestellt. Der erstere kristallisiert aus einem Gemisch des Bichromats mit Kaliumchlorid:

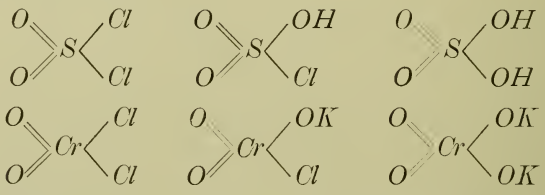


der letztere bildet sich durch Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd:



Dieser Körper ist eine rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser leicht unter Bildung von Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Der erstere bildet rote Kristalle.

Wir haben also folgende analoge Schwefel- und Chromverbindungen:



Chromate. — Das Ausgangsmaterial für die Chromate ist das Chromeisenerz $Fe(CrO_2)_2$, das zu den Spinellen gehört (siehe Seite 124). Wenn dieses gepulvert mit einer Mischung von Kalk und Kaliumkarbonat in einem Flammofen, in dem die Atmosphäre eine stark oxydierende Wirkung ausübt, erhizt wird, so bildet sich Kalzium- und Kaliumchromat und Eisenoxyd:

$$2\,Fe(CrO_2)_2 + 4\,K_2CO_3 + 7\,O = Fe_2O_3 + 4\,K_2CrO_4 + 4\,CO_2.$$

Die zusammengesinterte Masse wird mit Wasser behandelt, es lösen sich die Chromate, und das unlösliche Eisenoxyd bleibt zurück. Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert Kaliumchromat aus. Wenn man das „Bichromat“ $K_2Cr_2O_7$ erhalten will, so wird die Lösung der Chromate mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich Kalziumsulfat aus, das man absitzen läßt. Beim Eindampfen scheidet sich zuerst das wenig lösliche Kaliumsulfat aus, und wenn man nach Entfernung dieser Kristalle weiter eindampft, so kristallisiert das „Bichromat“ aus. Die Umwandlung des Kaliumchromats in Bichromat kann man durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2\,K_2CrO_4\,\text{aq} + H_2SO_4\,\text{aq} = K_2Cr_2O_7\,\text{aq} + K_2SO_4\,\text{aq} + H_2O.$$

Diese Umsetzung geht unter Farbenänderung vor sich. Die Chromationen CrO_4'' sind gelb, während die Bichromationen Cr_2O_7'' orange gefärbt sind. Fügt man zu Bichromat Kaliumhydroxyd, so erfolgt der umgekehrte Farbenwechsel, die Bichromationen verwandeln sich in Chromationen:

$$K'_2Cr_2O_7'' \text{ aq} + 2\,K'OH' \text{ aq} = 2\,K'_2CrO_4'' \text{ aq} + H_2O,$$

Chromsäure. — Freie Chromsäure erhält man wenn man zu einer konzentrierten Kaliumbichromatlösung Schwefelsäure im Überschuß fügt:

$$K_2Cr_2O_7 \text{ aq} + H_2SO_4 = K_2SO_4 \text{ aq} + H_2O + 2\,CrO_3.$$

In konzentrierten Lösungen verliert die Säure Wasser, und es scheidet sich das Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid in Kristallen von dunkelroter Farbe ab. Chromtrioxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Beim Filtrieren darf man daher kein Filtrierpapier anwenden, sondern muß dazu ein Filter aus Asbest oder Glaswolle benutzen. Die überschüssige Schwefelsäure und das Kaliumsulfat werden mit konzentrierter Salpetersäure ausgewaschen, da in derselben das Anhydrid fast unlöslich ist. Die Salpetersäure wird dann durch mäßiges Erwärmen verflüchtigt. Das Anhydrid löst sich in Wasser, es ist jedoch zweifelhaft, ob in der wässerigen Lösung die Säure H_2CrO_4 enthalten ist; nach der Färbung und anderen Eigenschaften der Lösung, z. B. der Leitfähigkeit, ist es wahrscheinlicher, daß die Ionen $H'H'$ und Cr_2O_7'' darin enthalten sind.

Die Oxydation vermittelst einer Lösung von Chromsäureanhydrid wird in der Weise vorgenommen, daß man die zu oxydierende Substanz entweder mit einer Mischung von Bichromat und verdünnter Schwefelsäure, oder mit einer Lösung von Chromsäureanhydrid in reiner Essigsäure kocht. Das Chromation CrO_4'' oder Cr_2O_7'' geht in Chromion Cr''' über. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$K'_2 Cr_2 O_7'' \text{ aq} + 4\ H'_2 SO_4'' \text{ aq}$$
$$= Cr'''_2 (SO_4)''_3 \text{ aq} + K'_2 SO_4'' \text{ aq} + 4\ H_2 O + 3\ O.$$

Wenn die Schwefelsäure heiß und konzentriert angewendet wird, so entweicht der Sauerstoff gasförmig; ist sie verdünnt, so werden die in der Lösung enthaltenen oxydierbaren Substanzen oxydiert. Chromsäureanhydrid geht beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Chromsesquioxyd $Cr_2 O_3$ über.

Manganate. — Die Oxyde des Mangans gehen beim Erhitzen mit Ätzalkalien im Luftstrom oder mit Kalium- oder Natriumnitrat in Manganate über. Die Manganate zersetzen sich noch viel leichter als die Chromate, sie sind nur in Gegenwart überschüssigen Alkalis beständig. Die Mangansäure ist nicht existenzfähig. Wenn man versucht, sie durch Zusatz einer Säure zu ihrem Natriumsalz in Freiheit zu setzen, so bildet sich Permanganat und das Manganosalz nach der Gleichung:

$$5\ Na_2 Mn O_4 \text{ aq} + 6\ H_2 SO_4 \text{ aq}$$
$$= 5\ Na_2 SO_4 \text{ aq} + Mn SO_4 \text{ aq} + 4\ HMn O_4 \text{ aq} + 4\ H_2 O.$$

Permanganate. — Während die Manganate hellgrün sind, ist die Farbe der Permanganate, die den Perchloraten analog sind, fast schwarz. Sie lösen sich in Wasser mit dunkelpurpurner Farbe. Das meist bekannte Salz ist das Kaliumpermanganat, dessen Lösung unter dem Namen „Chamaeleonlösung“ bekannt ist. Es wird häufig als Oxydationsmittel gebraucht. Wenn eine Lösung dieses Salzes mit einem oxydierbaren Körper gekocht wird, so gibt es Sauerstoff ab:

$$2\ KMn O_4 \text{ aq} + 3\ H_2 O$$
$$= 2\ KOH \text{ aq} + 2\ Mn O(OH)_2 + 3\ O.$$

In Gegenwart einer Säure, z. B. Schwefelsäure, verläuft die Reaktion folgendermaßen:

$$2\ KMn O_4 \text{ aq} + 3\ H_2 SO_4 \text{ aq}$$
$$= K_2 SO_4 \text{ aq} + 2\ Mn SO_4 \text{ aq} + 5\ O + 3\ H_2 O.$$

Es gibt auch Ferrate; dieselben sind jedoch noch unbeständiger als Manganate.

Vereinfachte Gleichungen. — Wir wollen noch einige Worte in betreff der etwas komplizierten Gleichungen, wie wir sie oben angegeben haben, hinzufügen. Man kann bei einem Salz annehmen, daß das Säureanhydrid ein Bestandteil des Salzes ist. Man kann z. B. das Kaliumbichromat als aus K_2O und $2\ CrO_3$ zusammengesetzt ansehen. In Gegenwart einer oxydierbaren Substanz reagiert dieser Körper mit Schwefelsäure, so daß sich K_2O mit der Säure in Salz und Wasser verwandelt:

$$K_2O + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O.$$

Man kann sich vorstellen (dies war die früher herrschende Anschauung), daß das Chromsulfat eine Verbindung von $3\ SO_3$, dem Anhydrid der Schwefelsäure, mit Cr_2O_3 ist, nämlich $Cr_2O_3 \cdot 3\ SO_3$ oder $Cr_2(SO_4)_3$. Die Bildung von Cr_2O_3 aus CrO_3 bedeutet einen Verlust von $3\ O$, wie die oben gegebene Gleichung zeigt. In gleicher Weise kann die Oxydationswirkung des Kaliumpermanganats in folgender Weise formuliert werden:

$$K_2O \cdot Mn_2O_7 = K_2O + 2\ MnO_2 + 3\ O$$
$$\text{und } K_2O \cdot Mn_2O_7 = K_2O + 2\ MnO + 5\ O.$$

Bei Gegenwart von Wasser bildet sich aus K_2O bei der ersten Reaktion KOH, das Mangandioxyd wird Hydrat. Bei der nach der zweiten Gleichung verlaufenden Reaktion entsteht infolge der Gegenwart von Schwefelsäure aus K_2O K_2SO_4, und aus MnO $MnSO_4$. Diese alte Methode, chemische Vorgänge darzustellen, ist der Einfachheit halber sehr zu empfehlen. Die Anwendung dieser Gleichungen ist häufig bequem, obwohl sie den wahren Vorgang nur teilweise zum Ausdruck bringen.

Molybdate, Wolframate und Uranate. — Die Formeln der Molybdate, Wolframate und Uranate sind denen der Chromate analog, z. B. K_2MoO_4, Na_2WO_4,

$(NH_4)_2\,UO_4$. Das verbreitetste Molybdänvorkommen ist das Bisulfid $Mo\,S_2$; es kristallisiert in graphitähnlichen Schuppen und wird Molybdänit genannt. Beim Erhitzen an der Luft oder Kochen mit konzentrierter Salpetersäure bildet sich daraus das Trioxyd $Mo\,O_3$, ein weißes, weiches Pulver. Der Wolframit $(Fe,\ Mn)\,WO_4$ ist das wichtigste Wolframerz. Wenn es mit konzentrierter Salpeter-salzsäure gekocht wird, gehen Kalziumnitrat und -chlorid in Lösung, und die Wolframsäure, $H_2\,WO_4$, bleibt als unlösliches, gelbes Pulver zurück. Beim Erhitzen verliert es Wasser und bildet das Anhydrid WO_3, ein Pulver von gleicher Farbe. Die Pechblende ist das verbreitetste Uranerz; seine Formel ist $U_3\,O_8$. Wird es mit einer Mischung von Natriumnitrat und -karbonat geschmolzen, so bildet sich Natriumuranat $Na_2\,UO_3$. Auf Zusatz einer Säure fällt aus der Lösung dieses Salzes die Uransäure, $H_2\,UO_4$ als gelbes Pulver aus. Erhitzt man dieses auf 300 °, so bleibt ein scharlachrotes Pulver zurück, welches die Formel UO_3 hat. Beim Glühen bildet sich $U_3\,O_8$, vielleicht Uranuranat $U(UO_4)_2$, welches dieselbe Formel wie das natürliche Mineral hat. Das wichtigste Molybdän-salz ist das Ammoniummolybdat $(NH_4)_2\,Mo\,O_4$. Es bildet sich, wenn Molybdänsäure in Ammoniaklösung gelöst wird, und kristallisiert daraus in weißen Kristallen aus. Man benutzt dieses Salz zum Fällen der Phosphorsäure, welche durch dasselbe als Ammoniumphosphormolybdat ausfällt. Dieses ist ein Beispiel eines sehr komplizierten Molybdates, die Formel ist:

$$(NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12\,Mo\,O_3;$$

Natriumwolframat, $Na_2\,WO_4$, bildet sich, wenn man das Trioxyd mit Natriumkarbonat schmilzt. Es wird als Beize zum Färben gebraucht und hat die Eigenschaft, Woll- und Leinenstoffe unverbrennbar zu machen. Die Haupteigenschaft des Uraniumtrioxyds ist die, Uranylsalze zu bilden, z. B. Uranylnitrat $(UO_2)(NO_3)_2$ und das-

Azetat $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$, worin Uranyl $\begin{matrix} O \\ \| \\ U = \\ \| \\ O \end{matrix}$ als zweiwertiges Radikal auftritt. Die Uranate sind keine gut definierten Verbindungen.

Schwefeltrioxyd. — Die Konstitution des Sulfurylchlorids und dessen Umwandlung in Schwefelsäure wurde schon erwähnt. Man kann annehmen, daß die Konstitution des Schwefeltrioxyds, SO_3, $O = S \begin{matrix} /\!/ O \\ \diagdown\!\diagdown O \end{matrix}$ ist; der Schwefel ist darin sechswertig. Obwohl das Schwefeldioxyd sich direkt mit Chlor vereinigt, verbindet es sich nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen mit Sauerstoff; dies erfolgt nur, wenn die beiden Gase in innige Berührung miteinander gebracht werden, indem man sie über fein verteiltes Platin leitet. Man stellt das am besten her, wenn man Asbest (ein natürlich vorkommendes Magnesiumsilikat, welches faserige Struktur hat) in Platinchlorid taucht und dann glüht; das Chlorid zersetzt sich dabei, indem Chlor gasförmig entweicht und ein Niederschlag von Platinschwamm auf dem Asbest zurückbleibt. Im Großbetriebe verfährt man in der Weise, daß man durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Eisenkies FeS_2 an der Luft Schwefeldioxyd herstellt und dieses in Wasser unter Druck löst. Die Lösung gibt bei Verminderung des Druckes das Gas wieder ab, welches so vom Stickstoff der Atmosphäre befreit ist. Hierauf wird es mit Luft vermischt über platinierten Asbest geleitet, der auf eine bestimmte hohe Temperatur erhitzt ist. Hierdurch erfolgt die Vereinigung der beiden Gase zu Schwefeltrioxyd, welches in gekühlten Vorlagen aufgefangen wird. Es ist eine weiße, kristallisierte, rauchende Substanz, die sich unter Zischen und unter Entwicklung großer Wärme in

Wasser löst. Das Trioxyd vereinigt sich direkt mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Chlorsulfonsäure, $Cl — SO_2 — OH$, einer rauchenden, stark ätzenden Flüssigkeit (siehe Seite 181).

Schwefelsäure. — Durch Lösen von Schwefeltrioxyd in Wasser entsteht Schwefelsäure, H_2SO_4. Ist nicht so viel Wasser vorhanden, daß die ganze Menge Trioxyd in H_2SO_4 übergeführt wird, so bilden sich verschiedene Pyro- oder Anhydroschwefelsäuren, deren einfachste die Säure $HO — (SO_2) — O — (SO_2) — OH$ ist, die in gewissem Sinne mit der Formel der Pyrophosphorsäure $(HO)_2 = PO — O — PO = (OH)_2$ analog ist, noch mehr aber dem Kaliumbichromat gleicht. Sie ist auch eine rauchende Flüssigkeit, welche bei Wasserzusatz viel Wärme entwickelt.

Schwefelsäure wird gewöhnlich dargestellt, indem man Schwefeldioxyd in Gegenwart von Dampf mit Stickstoffdioxyd, NO_2, und Sauerstoff reagieren läßt. Dies geschieht in der Weise, daß man zunächst Schwefel oder Pyrit an der Luft röstet und die Verbrennungsgase durch ein Rohr leitet, das mit einer Kammer versehen ist, in welcher, wenn erforderlich; ein Gefäß mit einer Mischung von Natriumnitrat und Schwefelsäure Platz finden kann. Dieses Gemisch entwickelt Salpetersäure, die sofort von dem Schwefeldioxyd reduziert wird, indem sich Schwefelsäure und Stickstoffdioxyd bildet nach der Gleichung:

$$2\,HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2\,NO_2.$$

Hierauf läßt man die Gase in einen Turm aufsteigen, der nach seinem Erfinder „Gloverturm“ genannt wird. In diesem Turme begegnet das Gasgemisch einem Regen von verdünnter Schwefelsäure, welche durch Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure, einer Verbindung, welche später besprochen werden wird, mit Wasser entstanden ist. Da das Gasgemisch hoch erhitzt auf die verdünnte Schwefelsäure trifft, wird viel Wasserdampf ge-

bildet, welcher mit den anderen Gasen den Turm verläßt und in eine Reihe von Bleikammern geleitet wird, in welchen zwischen dem Schwefeldioxyd, dem Stickstoffdioxyd und dem Wasserdampf sich folgende Reaktion abspielt: $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$.

Da mit dem Schwefeldioxyd ein Überschuß von Luft in das Gasgemisch gelangt ist, ist auch überschüssiger Sauerstoff in den Bleikammern enthalten. Durch ihn wird das Stickoxyd wieder zu Dioxyd oxydiert, und dieses reagiert dann wieder mit dem Schwefeldioxyd. Das Stickoxyd spielt also hier die Rolle eines Sauerstoffüberträgers. Durch den nicht mit in Reaktion tretenden Stickstoff der Luft werden die Gase von Kammer zu Kammer geführt. Wenn sie davon eine genügende Anzahl durchwandert haben (9 bis 13), so ist das gesamte Schwefeldioxyd in Schwefelsäure übergeführt. Diese sammelt sich auf dem Boden der Kammern an und wird von Zeit zu Zeit abgelassen; die so gewonnene Säure heißt „Kammersäure“. Früher hatte man dadurch Verluste, daß Stickoxyd und -Dioxyd mit in die Luft entwichen, und auch dadurch Unannehmlichkeiten verursachten, daß sie diese verunreinigten. Diesem Übelstande begegnete Gay-Lussac in der Weise, daß er die entweichenden Gase durch einen Turm leitete, der nach ihm benannt wurde. In diesem Turm fließt konzentrierte Schwefelsäure herab, welche den Koks oder die Kieselsteine, mit denen der Turm gefüllt ist, benetzt. Sobald die Säure in Berührung mit der Mischung von Stickoxyd und -dioxyd kommt, bildet sich Nitrosylschwefelsäure, $HO — SO_2 — O — N = O$, dadurch, daß in dem Schwefelsäuremolekül ein Wasserstoffatom durch die $— N = O$-Gruppe ersetzt wird. Diese Verbindung löst sich in überschüssiger Schwefelsäure auf. Die Lösung wird mit einer besonderen Pumpe in den Gloverturm gebracht, wo sie durch Wasser zersetzt wird, nach der Gleichung:

$$2\,HO - SO_2 - O - NO + H_2O = 2\,HO - SO_2 - OH + NO + NO_2.$$

Obwohl also diese Verbindung entsteht, wenn konzentrierte Schwefelsäure auf ein Gemisch von NO und NO_2 einwirkt, so bewirkt die Verdünnung mit Wasser, daß die Reaktion im entgegengesetzten Sinne verläuft. Dies ist ein gutes Beispiel für Massenwirkung.

Die Kammersäure wird zunächst in Bleigefäßen erwärmt, bis ein Teil des Wassers verdampft ist; für das weitere Konzentrieren werden Gefäße aus Platin, Glas oder Eisen verwendet, in letzter Zeit aber solche aus Quarzglas, das sehr widerstandsfähig ist. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Blei nicht ein, und die konzentrierte Säure greift Platin und Eisen nicht an, obwohl letzteres durch verdünnte Säure sofort gelöst wird. Die schwere ölige Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen zurückbleibt, hat den alten Namen „Vitriolöl“ behalten. Ihre Zusammensetzung entspricht nicht völlig der Formel H_2SO_4, denn diese Substanz ist unbeständig und gibt beim Erhitzen geringe Mengen Schwefelsäureanhydrid ab, während eine geringe Menge Wasser in dem Vitriolöl zurückbleibt. Man kann diesen Körper, der der Formel H_2SO_4 entspricht, darstellen, indem man die für das in der Säure enthaltene Wasser berechnete Menge Anhydrid in der Säure löst, um das Wasser zu binden. Die dadurch entstehende Säure schmilzt bei 10,5 °, während das Vitriolöl einen viel niedrigeren Schmelzpunkt hat. Das Molekulargewicht der flüssigen Schwefelsäure wurde aus der Steighöhe im Kapillarrohr berechnet und scheint etwa $30\,H_2SO_4$ zu entsprechen. Durch Verdünnung wird das Molekulargewicht natürlich bedeutend erniedrigt, und in verdünnten Lösungen ist die Säure zum größten Teil ionisiert.

Beim Erhitzen auf etwa 250 ° beginnt die Schwefelsäure (dies ist der gebräuchliche Name für Vitriolöl) Anhydriddämpfe abzugeben. Ein offenbares Sieden erfolgt erst

bei etwa 350 °, bei dieser Temperatur destilliert die Säure über. Tatsächlich erfolgt dabei eine Dissoziation der Säure in Anhydrid und Wasser, denn die Dampfdichte der gasförmigen Säure ist nicht, wie zu erwarten, das halbe Molekulargewicht, $\frac{98}{2}$, sondern nur ein Viertel, nämlich 24,5. Diese Zahl stimmt auch mit der theoretischen Dichte einer Mischung von Anhydrid- und Wasserdampf in dem richtigen Verhältnis überein, denn $\left(\frac{40+9}{2}\right) = 24{,}5$. Bei Vereinigung von Schwefelsäure und Wasser steigt die Temperatur des Gemisches ganz beträchtlich. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dabei das erste Anhydrid der eigentlichen Orthosäure gebildet wird. Diese Verbindung, welche die Formel $H_2SO_4 \cdot H_2O$ oder $O = S \equiv (OH)_4$ hat, schmilzt bei 8 °. Die höchste Kontraktion hat ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasser, wenn es dem Verhältnis $H_2SO_4 \cdot 2\ H_2O$ entspricht. Dies ist möglicherweise die Verbindung $S(OH)_6$, die jedoch nicht leicht fest wird. Der Schwefelsäure kann das Wasser durch Destillation mit Phosphorpentoxyd entzogen werden, es bildet sich Schwefelsäureanhydrid, welches überdestilliert.

Oxydierende Wirkung der Schwefelsäure. — Die Schwefelsäure wirkt auch als Oxydationsmittel, indem sie selbst reduziert wird. Beim Erhitzen der Säure mit den meisten Elementen erfolgt diese Reaktion. Mit Kohlenstoff oder Schwefel verläuft sie nach folgenden Gleichungen:

$$C + 2\ H_2SO_4 = CO_2 + 2\ SO_2 + H_2O \text{ und}$$

$$S + H_2SO_4 = 3\ SO_2 + H_2O.$$

Mit Kupfer, Quecksilber, Eisen, Blei, Silber usw. bildet sich das Sulfat des entsprechenden Metalles, und Schwefeldioxyd wird frei. Diese Reaktion ist wohl dem reduzierenden Einfluß des Wasserstoffes bei der für diese Umsetzung erforderlichen hohen Temperatur zuzuschreiben. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H \text{ und}$$
$$H_2SO_4 + 2\,H = 2\,H_2O + SO_2.$$

Diese Reduktion geht sogar noch weiter, indem sich freier Schwefel und Kupfersulfid bildet:

$$CuSO_4 + 8\,H = CuS + 4\,H_2O;$$
$$H_2SO_4 + 6\,H = S + 4\,H_2O.$$

Jodwasserstoffsäure und in geringerem Maße auch Bromwasserstoffsäure werden durch Schwefelsäure oxydiert:

$$H_2SO_4 + 2\,HJ = J_2 + 2\,H_2O + SO_2.$$

Auch Alkohol und viele andere Kohlenstoffverbindungen wirken reduzierend auf Schwefelsäure.

Selensäure. — Die Selensäure, H_2SeO_4, ist auch eine farblose, sirupartige Flüssigkeit. Sie läßt sich durch direkte Oxydation von Selen mit Hilfe von Chlorwasser darstellen. Wenn man sie jedoch konzentrieren will, wirkt die bei dieser Reaktion entstandene Chlorwasserstoffsäure reduzierend auf die Selensäure, und es entsteht selenige Säure, ebenso wie Jodwasserstoffsäure die Schwefelsäure reduziert. Man gewinnt die Säure am besten, wenn man zu dem Gemisch von Selen- und Chlorwasserstoffsäure Kupferkarbonat fügt. Es bildet sich Kupferselenat und -chlorid. Hierauf verdampft man die Mischung zur Trockene und löst das Kupferchlorid mit Alkohol; dann bleibt das Kupferselenat ungelöst. Dieses wird in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch Kupfersulfid ausfällt, welches abfiltriert wird. Die Selensäure wird dann konzentriert. Solange sie noch geringe Mengen Wasser enthält, ist sie flüssig. Im wasserfreien Zustande ist sie bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei 58 °.

Tellursäure. — Die Tellursäure wird aus ihrem Bariumsalz hergestellt, indem es in Wasser suspendiert und mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt wird. Der tellursaure Baryt wird durch Erhitzen von Tellur und Bariumnitrat hergestellt. Beim Eindampfen

der Tellursäure scheidet sich das Hydrat $H_2 Te O_4 \cdot 2 H_2 O$ in weißen Kristallen aus.

Sulfate, Selenate und Tellurate. — Bariumsulfat, -selenat und -tellurat sind in Wasser nahezu unlöslich. Die entsprechenden Strontium- und Bleisalze sind sehr wenig löslich, ebenso auch die Kalziumsalze, jedoch diese mehr als die vorher erwähnten Salze. Man kann diese Verbindungen daher alle leicht herstellen, indem man ein lösliches Sulfat, Selenat oder Tellurat zu einem löslichen Kalzium-, Strontium-, Barium- oder Bleisalz fügt:

$$Ca Cl_2 \text{ aq} + Na_2 SO_4 \text{ aq} + 2 H_2 O$$
$$= Ca SO_4 \cdot 2 H_2 O + 2 Na Cl \text{ aq};$$
$$Pb(NO_3)_2 \text{ aq} + K_2 SO_4 \text{ aq} = Pb SO_4 + 2 KNO_3 \text{ aq}.$$

Alle diese Salze sind in Alkohol noch weniger löslich als in Wasser, daher entsteht auf Zusatz von Alkohol zu ihrer Lösung eine Trübung. Während Bariumsulfat durch kochende Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen wird, entwickelt Bariumselenat dabei Chlor und bildet Bariumchlorid und selenige Säure:

$$Ba Se O_4 + 4 HCl \text{ aq}$$
$$= Ba Cl_2 \text{ aq} + H_2 Se O_3 \text{ aq} + Cl_2 + H_2 O.$$

Alle anderen Sulfate sind in Wasser löslich und können daher in der gewöhnlichen Weise durch Behandeln des Oxydes, Karbonates oder Metalles mit der Säure dargestellt werden. Verdünnte Schwefelsäure löst Magnesium, Zink, Kadmium, Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt. Die anderen Metalle widerstehen ihrer Einwirkung, da ihre Elektroaffinität geringer ist, als die des Wasserstoffes. Die Reihenfolge ist: *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li*, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Mn*, *Zn*, *Cd*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Pb*: — *H*: *Cu*, *Hg*, *Ag*, *Pt* usw., *Au*.

Alle die vor dem Wasserstoff in der Reihe stehenden Metalle werden angegriffen, da das Metall die ionische Ladung des Wasserstoffes der verdünnten Säure erhält:

$$Zn + H'_2 SO_4'' \text{ aq} = Zn'' SO_4'' \text{ aq} + H_2;$$

das Zink wird ionisiert und bekommt die Ladung vom Wasserstoff, welcher in molekularem Zustande entweicht, Für diese Übertragung der Ladung scheint es aber nötig zu sein, daß mit dem betreffenden Metall, welches sich löst, ein anderes in Berührung ist, dessen Elektroaffinität geringer ist als die des Wasserstoffes. Reines Zink z. B. wird von reiner verdünnter Säure nicht angegriffen; es muß immer die Anordnung eines galvanischen Elementes vorhanden sein. Möglicherweise ist dies dem Umstande zuzuschreiben, daß das Zink durch eine dünne Wasserstoffschicht geschützt wird, also mit anderen Worten, der Polarisation. Die Berührung mit einem anderen Metalle ermöglicht ein Entweichen des Wasserstoffes, denn das geschieht nicht von der Oberfläche des Zinks, sondern von der des weniger elektropositiven Metalles.

Mit konzentrierter Säure bilden diese Metalle, wie schon erwähnt, Sulfate, indem Schwefeldioxyd entwickelt wird.

Die Sulfate sind eine wichtige Gruppe von Salzen. Die bekanntesten sind: Natriumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ „Glaubersalz“, das im Meerwasser und in vielen Mineralquellen enthalten ist. K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ kristallisieren in rhombischen Prismen. Die sauren (Doppel-) Salze $NaHSO_4$ und $KHSO_4$ erhält man durch Mischung. Beim Erhitzen verlieren sie Wasser und gehen in Pyrosulfate über: $2\,KHSO_4 = H_2O + K_2S_2O_7$. $CaSO_4$ kommt in der Natur sowohl als Anhydrit als auch als $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, Gips und Alabaster, vor. Wenn Gips schwach erhitzt wird, verliert er Wasser und bildet das bekannte Pulver, welches, mit Wasser zu einem Brei verrieben, sich mit mit diesem langsam bindet und fest wird, daher können Figuren aus Gips gegossen werden. $SrSO_4$ findet sich in der Natur als Coelestin, $BaSO_4$ als Schwerspat oder Baryt. Dieses letztere ist das verbreitetste Bariummineral, aus ihm werden alle Barium-

salze in der Weise hergestellt, daß man es mit Kohlepulver erhitzt. Dadurch wird es zu Sulfid reduziert: $BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$. Das Bariumsulfid wird dann in der Säure gelöst, deren Salz man herstellen will. Gefälltes Bariumsulfat ist als „Permanentweiß“ bekannt, welches infolge seines niedrigen Preises als Farbe benutzt wird, obwohl seine Deckkraft nur gering ist.

$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CdSO_4 \cdot 7\,H_2O$, wie auch $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und die entsprechenden Kobalt- und Nickelsalze sind „isomorph“ d. h. sie kristallisieren in derselben Kristallform, in rhombischen Prismen. Magnesiumsulfat oder „Bittersalz“ findet sich im Meerwasser sowie in vielen Mineralquellen. In Lagern findet es sich in Staßfurt und wird Kieserit genannt. Es wird als purgierendes Mittel verwendet. Zinksulfat ist als „weißer Vitriol“ und Eisensulfat als „grüner Vitriol“ oder „Eisenvitriol“ bekannt. Von diesen Verbindungen gibt es eine große Zahl Doppelsalze, für welche die Formel $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ typisch ist. Sie sind alle in Wasser löslich und in Lösung in dieselben Ionen gespalten, wie die einfachen Salze. Die Ionen des oben erwähnten Doppelsalzes sind also $Mg^{\cdot\cdot}$, $2\,K^{\cdot}$ und $2\,SO_4''$. Sie unterscheiden sich dadurch von anderen derartigen Salzen, z. B. K_2SiF_6, dessen Ionen $2\,K^{\cdot}$ und SiF_6'' sind. Die Alaune sind ähnliche Doppelsalze. In diesen sind einwertige Metalle, z. B. Natrium, Kalium, Ammonium, und dreiwertige, wie z. B. Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan und andere als Sulfate miteinander verbunden und enthalten Kristallwasser: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ oder $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Das Molekulargewicht dieser Verbindung ist nicht bekannt, daher ist, wie gewöhnlich, die einfachere Formel vorzuziehen. Alle diese Verbindungen werden nach dem eigentlichen „Alaun“, dessen Formel oben angeführt ist, benannt. Sie kristallisieren alle in regulären Oktaedern und können, wie alle

isomorphen Salze, auch miteinander kristallisieren. Wenn z. B. ein Kristall von $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\, H_2O$ in eine Lösung von $(NH_4)_2\, Cr(SO_4)_2 \cdot 12\, H_2\, O$ gelegt wird, so scheidet sich auf ihm eine dunkelrote Schicht des letzteren Salzes ab. „Alaune“ finden als Beizen Verwendung. Wenn Textilwaren in einer Alaunlösung gekocht werden, so wird die Faser von einer Aluminiumhydroxydschicht inkrustiert. Wenn dann ein Farbstoff zugesetzt wird, so wird dieser vom Aluminiumoxyd auf der Faser zurückgehalten, so daß er sich nicht auswaschen läßt. Diese Erscheinung beruht auf dem Umstande, daß Aluminiumsulfat durch Wasser teilweise in $Al(OH)_3$ und $3\, H_2\, SO_4$ hydrolysiert ist. Das Anhaften der Tonerde an der Faser wird der „Adsorption“ zugeschrieben. Man bezeichnet damit die Eigenschaft von Gasen, Flüssigkeiten oder gelösten Körpern, an der Oberfläche fester Körper zu haften. Alaunlösungen geben auch mit vielen Farbstoffen gefärbte Niederschläge, welche als „Lacke“ bekannt sind. Selensäure bildet auch Alaune.

Wismutsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$, erhält man beim Eindampfen einer Lösung von Wismutoxyd, $Bi_2\, O_3$, in Schwefelsäure. Es bildet hygroskopische Kristalle, welche auf Zusatz von Wasser, wie alle anderen Wismutsalze, basische Salze bilden, in denen die Gruppe $O = Bi —$, Bismutyl, die Stelle eines einwertigen Metalles annimmt. Die Formel des basischen Sulfats ist daher $(O = Bi)_2\, SO_4$; es ist ein in Wasser unlösliches Pulver. Kupfersulfat oder „blauer Vitriol“, $CuSO_4 \cdot 5\, H_2\, O$, bildet blaue, wasserlösliche Kristalle. Silber-, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsulfat, $Ag_2\, SO_4$, $Hg_2\, SO_4$ und $Hg\, SO_4$ sind schwer lösliche, weiße, kristallinische Pulver. Da das Ion SO_4 farblos ist, besitzen alle diese Salze die Farbe der Metallionen, welche sie enthalten. $Fe^{\cdot\cdot}$ ist grün, $Mn^{\cdot\cdot}$ rosa, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ grün, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gelb, $Ni^{\cdot\cdot}$ grün, $Co^{\cdot\cdot}$ rot, $Cu^{\cdot\cdot}$ blau und die anderen farblos.

Die Sulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle sind bei allen Temperaturen, die unter der des elektrischen Lichtbogens liegen, beständig. Alle anderen Sulfate jedoch zersetzen sich bei hohen Temperaturen, indem sich zunächst Metalloxyd und Schwefelsäureanhydrid bildet. Dieses letztere ist jedoch bei Rotglut nicht beständig und zersetzt sich teilweise in Schwefeldioxyd und freien Sauerstoff. Diese Zersetzung findet Verwendung bei Herstellung der „Nordhäuser Schwefelsäure“. Dies ist eine rauchende Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus $H_2S_2O_7$ besteht und durch Destillation von teilweise getrocknetem Eisensulfat in Tonretorten hergestellt wird:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Die Pyroschwefelsäure bildet sich durch Vereinigung des Anhydrids mit Wasser: $2\,SO_3 + H_2O = H_2S_2O_7$. Das Eisenoxyd hat eine hellrote Färbung und wird als Malerfarbe unter dem Namen „Venetianischrot“ verkauft

Salze von Alkoholradikalen. — Die Salze der Alkoholradikale sind in der Regel flüchtig. Man stellt sie durch Destillation der Alkohole mit den entsprechenden Säuren her. Äthylnitrit z. B. entsteht durch Destillation einer Mischung von Alkohol, Natriumnitrit und Schwefelsäure:

$$NaNO_2 + H_2SO_4\,\text{aq} + C_2H_5OH = C_2H_5NO_2 + NaHSO_4\,\text{aq}.$$

Diese Verbindung ist flüssig und leicht flüchtig, besitzt angenehmen Geruch und wird beim Kochen mit Ätzkali unter Bildung von Natriumnitrit und Äthylalkohol hydrolysiert. $C_2H_5NO_2 + KOH\,\text{aq} = K-O-N{=}O\,\text{aq} + C_2H_5OH.$

Das Nitrat, $C_2H_5ONO_2$, kann aus Salpetersäure und Alkohol nur dann hergestellt werden, wenn die Gegenwart von Stickstoffdioxyd ausgeschlossen ist. Zu diesem Zweck wird Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, in kleinen Mengen der Mischung zugesetzt. Dessen Gegenwart verhindert die Oxydation des Alkohols und ermöglicht die gewünschte Reaktion;

$$C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O.$$

Das Nitrat gleicht in seinen Eigenschaften dem Nitrit. Wenn Alkohol mit Schwefelsäure gemischt wird, so steigt die Temperatur bedeutend, und es bildet sich Äthylschwefelsäure:

$$C_2H_5OH + HO - SO_2 - OH$$
$$= HO - SO_2 - OC_2H_5 + H_2O.$$

Es muß ein beträchtlicher Überschuß von Schwefelsäure angewendet werden, damit man sicher ist, daß nahezu der ganze Alkohol in das Äthylsalz übergeführt wird. Zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure setzt man Kalziumkarbonat zu dem Gemisch; es bildet sich Kalziumsulfat und das Doppelsalz Äthyl-Kalziumsulfat, $Ca(C_2H_5SO_4)_2$. Das erstere ist in Wasser fast unlöslich, während das letztere leicht löslich ist. Aus diesem Kalziumsalz kann man die Säure durch Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure frei herstellen. Beim Eindampfen derselben erhält man eine sirupartige Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Äthylen, Schwefeldioxyd, Kohlenmonoxyd und -dioxyd zerfällt. Wie aus der Formel des Kalziumsalzes zu ersehen ist, ist die Säure einbasisch. Das Kaliumsalz z. B. hat die Formel $K(C_2H_5)SO_4$. Die Salze sind alle in Wasser löslich. Gleiche Säuren bilden sich aus anderen Alkoholradikalen, wie Methyl, Amyl usw.

Thiosulfate. — Es sind nun noch einige andere Säuren des Schwefels zu erwähnen. Hierzu gehört die Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, deren Natriumsalz durch Digerieren von Natriumsulfit mit Schwefel hergestellt wird, gerade wie mit Sauerstoff sich Natriumsulfat bildet. Im letzteren Falle kann man sich vorstellen, daß sich das Sauerstoffatom zwischen das Natriumatom und das Schwefelatom mit dem es verbunden ist, einschiebt:

$$Na - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - Na + O = Na - O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} - O - Na;$$

$$Na-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-Na + S = Na-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-S-Na,$$

da bei dieser Verbindung anstatt des Sauerstoffes Schwefel in das Molekül eintritt, wird das Salz „Thio"sulfat genannt, von „Theion", Schwefel. Das Natriumsalz bildet große, durchsichtige Kristalle, deren Zusammensetzung der Formel $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ entsprechen. Das Bariumsalz ist wenig löslich und fällt als kristallinischer Niederschlag, wenn man eine Lösung des Natriumsalzes zu einer Bariumchloridlösung fügt. Das Bleisalz ist unlöslich. Das Silbersalz fällt als weißer Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen rasch dunkel färbt, indem er in Silbersulfid übergeht: $Ag_2S_2O_3 + H_2O\,\text{aq} = Ag_2S + H_2SO_4\,\text{aq}$. Wenn man eine Lösung eines dieser Salze ansäuert, so bildet sich vorübergehend die freie Säure, zersetzt sich jedoch sofort in schweflige Säure und Schwefel: $H_2S_2O_3\,\text{aq} = H_2SO_3\,\text{aq} + S$, durch letzteren wird die Flüssigkeit milchig getrübt. Das Natriumsalz reagiert mit einer Lösung von Jod und Jodkalium in folgender Weise:

$$2\,Na_2S_2O_3\,\text{aq} + J_2\,\text{aq} = 2\,NaJ\,\text{aq} + Na_2S_4O_6\,\text{aq}.$$

Dieses Salz nennt man tetrathionsaures Natron; es wird weiter unten genauer behandelt werden.

Jodometrie. — Eine Lösung von 248 g Thiosulfat im Liter setzt sich quantitativ mit einer solchen um, die im gleichen Volum 127 g Jod enthält. Dies läßt sich aus dem Verschwinden der Jodfärbung erkennen. Um dies deutlicher zu machen, setzt man zu der Lösung etwas Stärkekleister, welcher so lange blau gefärbt ist, als noch eine Spur freien Jods vorhanden ist. Eine derartige Thiosulfatlösung benutzt man zur Bestimmung des freien Jods in einer Lösung oder auch irgend einer anderen Substanz, welche aus der angesäuerten Lösung eines

Jodids, d. h. aus Jodwasserstoffsäure Jod frei macht, wie z. B. freies Chlor, Hypochlorit oder überhaupt jedes Oxydationsmittel.

Kocht man eine Lösung von Natriumthiosulfat mit Jodäthyl, so bildet sich Natriumäthylthiosulfat. Dessen Formel muß $Na-O-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-S-C_2H_5$ sein, da es beim Mischen mit Bariumchlorid das Bariumsalz bildet, das nicht beständig ist und sich in Bariumdithionat und Äthyldisulfid zersetzt:

$$Ba\begin{cases} O-SO_2-S(C_2H_5) \\ O-SO_2-S(C_2H_5) \end{cases} = Ba\begin{cases} O-SO_2 \\ | \\ O-SO_2 \end{cases} + \begin{matrix} S(C_2H_5) \\ | \\ S(C_2H_5) \end{matrix}.$$

Aus dieser Zersetzung kann man schließen, daß die Thioschwefelsäure die Formel $\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$ und nicht $\begin{matrix} S \\ \| \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ hat, und daß die Konstitution der Dithionsäure der Formel $\begin{matrix} O_2S-OH \\ | \\ O_2S-OH \end{matrix}$ entspricht.

Hydrosulfite. — Das Zinksalz der hydroschwefligen Säure entsteht, wenn man schweflige Säure auf Zink einwirken läßt. Die gelbbraune Flüssigkeit ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Das Natriumsalz, welches besser bekannt ist, stellt man dar, indem man Zinkspäne mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron digeriert:

$$Zn + 4\,HNaSO_3\,\text{aq} = Na_2Zn(SO_3)_2 + Na_2S_2O_4\,\text{aq} + 2\,H_2O.$$

Das Zinknatriumsulfit kristallisiert auf Zusatz von Alkohol aus, während das Hydrosulfit in Lösung bleibt.

Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dünne Kristalle von Hydrosulfit aus. Die Lösung absorbiert freien Sauerstoff so heftig, daß sie sich erwärmt. Sie wird in der Indigofärberei als Reduktionsmittel gebraucht. Indigoblau wird durch den Wasserstoff des Wassers (dessen Sauerstoff sich mit dem Hydrosulfit unter Bildung von Sulfit verbindet) in eine farblose Substanz, Indigoweiß, übergeführt. Dieser Körper ist in Wasser löslich und durchdringt so die Fasern der Gewebe, welche in die Lösung getaucht werden. Setzt man diese dann der Luft aus, so wird Indigoblau mit seiner ursprünglichen Farbe in unlöslicher Form auf dem Gewebe niedergeschlagen. Mit Hilfe von Natriumhydrosulfit läßt sich auch ein Eisenoxydulsalz so vollkommen von dem Oxydsalz befreien, daß mit Alkalien ein nahezu weißer Niederschlag entsteht, der sonst in nicht reinem Zustande schmutzig grün ist.

Thionate. — Mangandithionat erhält man, wenn man einen Strom von Schwefeldioxyd in Wasser leitet in welchem frisch hergestelltes Mangandioxyd suspendiert ist. Dieses stellt man durch Kochen von Kaliumpermanganat mit Alkohol dar. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung: $Mn\,O_2 \cdot n\,H_2\,O + 2\,SO_2\,\text{aq} = Mn\,S_2\,O_6\,\text{aq}$. Auf Zusatz von Bariumhydroxyd zu diesem Mangansalz fällt Manganhydroxydul aus, uud in der Lösung bleibt Bariumdithionat zurück. Durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure erhält man daraus die freie Säure, ebenso die anderen Salze durch Zusatz der entsprechenden Sulfate. Die bei niedriger Temperatur konzentrierte Säure ist eine saure, sirupartige Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zersetzt.

Es gibt auch eine Trithionsäure, $H_2\,S_3\,O_6$, die jedoch noch unbeständiger ist als die vorgenannte Säure.

Tetrathionsaures Natron wird, wie schon erwähnt, durch Zusatz einer Jodlösung zu einer Thiosulfatlösung und nachheriges Ausfällen mit Alkohol erhalten. Die

Lösung der Säure ist farblos und hat einen stark sauren Geschmack. Die Art ihrer Darstellung läßt auf ihre Konstitution schließen:

$$NaO-S(O_2)-S-Na \quad J \quad NaJ \quad NaO-S(O_2)-S$$
$$+ \qquad\qquad +$$
$$NaO-S(O_2)-S-Na \quad J \quad NaJ \quad NaO-S(O_2)-S$$

Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$, bildet sich neben Tri- und Tetrathionsäure, wenn man Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure leitet. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$5\,H_2S + 5\,SO_2\,aq = H_2S_5O_6\,aq + 4\,H_2O + 5\,S.$$

Wird längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, so daß dieser im Überschuß ist, so verläuft die Reaktion folgendermaßen: $2\,H_2S + SO_2\,aq = 2\,H_2O\,aq + 3\,S$. Die tri-, tetra- und pentathionsauren Salze geben beim Erhitzen Sulfat, Schwefeldioxyd und freien Schwefel.

Sauerstoffreiche Säuren. — In den letzten Jahren wurden eine Anzahl Salze von Säuren hergestellt, die sauerstoffreicher sind als die bisher erwähnten Säuren. Es war schon lange bekannt, daß durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat ein blauer Körper entstand, der durch Äther aus der wässerigen Lösung ausgezogen werden konnte. Diese Verbindung wurde als Perchromsäure $CrO_4(OH)$ erkannt. Wenn man die blaue Lösung abkühlt und dazu eine ätherische Ammoniaklösung fügt, so bildet sich ein violetter Niederschlag von $CrO_4(O-NH_4)\cdot H_2O_2$. Verwendet man anstatt des Ammoniaks eine ätherische Ätzkalilösung, so fällt das in gleicher Weise zusammengesetzte Kaliumsalz aus. Diese Körper sind explosiv.

Kalium- und Ammoniumpersulfat stellt man dar, indem man den elektrischen Strom durch eine wässerige, konzentrierte Lösung der Sulfate leitet. Das Persulfat ist

sehr wenig löslich und scheidet sich in weißen Kristallen ab. Die Formel ist wahrscheinlich $M_2 S_2 O_8$ (M = einwertiges Metall). Diese Säure hat bleichende Wirkung, sie zersetzt sich allmählich in Schwefelsäure und Ozon.

Natriumperborat, $NaBO_3 \cdot 4 H_2O$, wird in der gleichen Weise hergestellt. Man kann es auch erhalten, wenn man eine Lösung von Borax, der etwas Ätznatron und Wasserstoffsuperoxyd beigemischt ist, abkühlt. Dieses Salz ist ebenfalls in Wasser wenig löslich und wirkt bleichend.

Natriumperkarbonat, $Na_2 CO_4 \cdot 1^1/_2 H_2 O$, wird ebenso durch Zusatz von Alkohol zu einer Natriumkarbonatlösung, welcher eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd beigemischt ist, erhalten. Es ist eine weiße, außerordentlich unbeständige Verbindung, welche ebenso wie die anderen derartigen Salze stark oxydierend wirkt.

Kapitel IX.

Nitride und Phosphide, Arsenide und Antimonide. — Komplexe Amine und deren Salze. — Säureamide. — Zyanide und Doppelzyanide.

Analogie zwischen Oxyden und Nitriden. — Stickstoff und Phosphor sind am besten in den Verbindungen charakterisiert, in welchen sie dreiwertig auftreten. Gerade wie ein Oxyd oder Hydroxyd, wie es zur Zeit der „Typen"theorie allgemein üblich war, als Wasser angesehen werden kann, in welchem die Wasserstoffatome zum Teil oder ganz durch Metallatome ersetzt sind, so kann man aus der Analogie schließen, daß sich auch Verbindungen darstellen lassen, welche in dem gleichen Verhältnis zum Ammoniak und Phosphorwasserstoff stehen, wie Oxyd oder Hydroxyd zum Wasser. Die folgenden graphischen Formeln werden das Verständnis erleichtern:

$$H-O-H \rightarrow Na-O-H \rightarrow Na-O-Na;$$

$$H-NH_2 \rightarrow Na-N=H_2 \rightarrow Na-N=Na_2;$$

$$\left.\begin{matrix} H-O-H \\ H-O-H \end{matrix}\right\} \rightarrow Ca\begin{matrix}\diagup O-H \\ \diagdown O-H\end{matrix} \rightarrow Ca=O;$$

$$\left.\begin{matrix} H-NH_2 \\ H-NH_2 \end{matrix}\right\} \rightarrow Ca\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \rightarrow Ca\begin{matrix}\diagup N=Ca \\ \diagdown N=Ca\end{matrix};$$

$$\left.\begin{matrix} H-O-H \\ H-O-H \\ H-O-H \end{matrix}\right\} \rightarrow Cr\begin{matrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow Cr\begin{matrix}\diagup O \\ \\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow Cr\begin{matrix}\diagup\diagdown O \\ O. \\ \diagdown\diagup O\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} H-NH_2 \\ H-NH_2 \\ H-NH_2 \end{matrix}\right\} \rightarrow Cr\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ -NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \rightarrow Cr\begin{matrix}\diagup NH \\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \rightarrow Cr\equiv N.$$

Während die meisten Elemente sich direkt mit Sauerstoff verbinden, gibt es nur wenige, die in Stickstoff verbrennen. Hierzu gehören Lithium, Kalzium und Magnesium; auch Bor und Titan besitzen diese Eigenschaft. Nitride der anderen Elemente sind nicht bekannt; die der oben genannten Metalle werden von Wasser angegriffen, und zwar die der drei erstgenannten schon bei gewöhnlicher Temperasur mit großer Heftigkeit, während die der zwei letzten erst beim Erhitzen im Dampfstrom zersetzt werden. Es bildet sich dabei das Hydroxyd des betreffenden Metalles und Ammoniak; bei Bor und Titan bildet sich infolge der erforderlichen hohen Temperatur das Oxyd:

$$Mg_3N_2 + 3\,H_2O\,\text{aq} = 3\,Mg(OH)_2 + 2\,NH_3\,\text{aq}.$$

Nitride. — Lithiumnitrid, Li_3N, ist eine dunkel gefärbte Substanz, die sich bei gewöhnlicher Temperatur bildet, wenn metallisches Lithium der Luft ausgesetzt wird. Kalziumnitrid, Ca_3N_2, ist eine graugelbe Substanz, Magnesiumnitrid ein gelbes Pulver. Dieser Körper bildet sich sehr leicht unter großer Wärmeentwicklung, wenn ein Gemisch von trockenem Kalk mit Magnesiumpulver in einem Stickstoffstrom zur dunklen Rotglut erhitzt wird. Hierdurch ist auch eine bequeme Methode geboten, den Stickstoff von den indifferenten Gasen der Atmosphäre zu trennen und letztere rein darzustellen. Bornitrid, BN, ist ein weißes, amorphes Pulver, welches in der Weise hergestellt wird, daß man ein Gemisch von Boroxyd und Ammoniumchlorid zur Rotglut erhitzt, bis das überschüssige Chlorid verdampft ist.

Salze der Stickstoffwasserstoffsäure. — Neben den Verbindungen, die als Analoge der Oxyde betrachtet werden können, gibt es auch eine Reihe von Nitriden, die in ihrer Formel der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 entsprechen. Das Ausgangsmaterial für diese Verbindungen ist das Natriumamid, $NaNH_2$ (siehe unten). Wenn diese

Verbindung in einer Reihe von kleinen Flaschen in einem Strom von Stickoxydul auf 300 ° erhitzt wird, so erfolgt folgende Reaktion:

$$2\,NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3.$$

Diese Umsetzung wird deutlicher, wenn man sie sich in zwei Phasen verlaufend denkt:

$$NaNH_2 + O\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} = NaN\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} + H_2O$$

und $NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$.

Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert:

$$NaN_3 \text{ aq} + H_2SO_4 \text{ aq} = HN_3 \text{ aq} + NaHSO_4 \text{ aq}.$$

Das Destillat, die verdünnte Stickstoffwasserstoffsäure, hat einen eigentümlichen Geruch; das Einatmen ihres Dampfes kann Ohnmacht hervorrufen. Es ist deshalb Vorsicht notwendig; in dem Raume, in dem die Destillation vorgenommen wird, muß für einen genügenden Luftwechsel gesorgt sein. Die Lösung reagiert sauer; man stellt die Salze dieser Säure dar, indem man sie mit Metallhydroxyden oder -karbonaten neutralisiert. Die Ionen, $-N_3$, sind farblos, daher sind auch die Salze farbloser Metallionen selbst weiß. Das Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Kalzium-, Strontium-, Barium- und Zinksalz sind kristallisiert, die Formeln sind $M'N_3$ bezw. $M''(N_3)_2$. Stickstoffsilber, AgN_3, gleicht dem Chlorid im Aussehen und auch darin, daß es unlöslich ist. Es explodiert dagegen außerordentlich leicht, deshalb darf es in trockenem Zustande nur in ganz geringer Menge hergestellt und muß mit der äußersten Vorsicht behandelt werden. Die Titration mit $^1/_{10}$ normaler Silbernitratlösung bildet eine bequeme Methode, die Konzentration einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure oder deren Salze zu bestimmen. Man kann den Punkt leicht erkennen, wenn die gesamte

Stickstoffwasserstoffsäure in das unlösliche Silbersalz übergeführt ist.

Amine. — Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch ein anderes Element ersetzt ist, ist den Hydroxyden analog, man nennt eine solche Verbindung Amin oder Amid. Natriumamid, $NaNH_2$, kann man leicht darstellen, indem man einen Strom von Ammoniak, der in einem mit Natronkalk gefüllten Turm getrocknet wurde, über Natrium leitet, das in einem **U**-Rohr auf etwa 300 ° erhitzt wird. Das Gas wird rasch absorbiert, während Wasserstoff entweicht:

$$2\,NH_3 + 2\,Na = 2\,NaNH_2 + H_2.$$

Sobald das Natrium völlig in Natriumamid übergeführt ist, gießt man die Masse aus dem Rohr. Das Amid ist eine weiße, spröde Substanz mit kristallinischem Bruch, ähnlich dem Ätznatron, welche bei etwa 100 ° schmilzt. In trockenem Zustande ist sie völlig beständig, bei Zutritt von Feuchtigkeit jedoch zersetzt sie sich sofort in Ammoniak und Ätznatron:

$$NaNH_2 + HOH = NaOH + NH_3.$$

Die gleichen Verbindungen lassen sich auch vom Lithium, Kalium, Rubidium und wahrscheinlich auch vom Cäsium herstellen. Die entsprechende Zinkverbindung $Zn(NH_2)_2$ ist ein weißes, in Äther unlösliches Pulver. Es bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Zinkmethyl oder -Äthyl neben Methan oder Äthan:

$$Zn(CH_3)_2 + 2\,NH_3 = Zn(NH_3)_2 + 2\,CH_4.$$

Guanidin. — Wenn man versucht, das Amid des Kohlenstoffes, $C(NH_2)_4$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Körper, wie Kohlenstofftetrachlorid oder Äthylorthoformiat, $C(OC_2H_5)_4$, herzustellen, entsprechend den Gleichungen:

$$CCl_4 + 4\,NH_3 = C(NH_2)_4 + 4\,HCl$$

oder $C(OC_2H_5)_4 + 4\,NH_3 = C(NH_2)_4 + 4\,HOC_2H_5$,

so verliert das Tetramid Ammoniak, gerade wie die Orthokohlensäure, $C(OH)_4$, Wasser verliert und die gewöhnliche Kohlensäure bildet, und es entsteht Guanidin, $HN = C(NH_2)_2$, welches, wie man sieht, der Formel $O = C(OH)_2$ analog ist. Guanidin ist eine weiße, kristallisierte Substanz, welche ebenso wie Ammoniak mit Säuren Salze bildet.

Wenn man die Formeln der Kohlensäure und des Guanidins vergleicht, so sieht man, daß es auch Verbindungen geben muß, welche den Übergang von einem zum anderen vermitteln. Die Formeln sind folgende:

$O = C(OH)_2$; (1) $\qquad HN = C(OH)_2$; (2) $\qquad O = C\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$; (3)

$O = C(NH_2)_2$; (4) $\qquad HN = C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$; (5) $\qquad HN = C(NH_2)_2$. (6)

Von diesen sind die bestbekannten Verbindungen das Ammoniumsalz der Säure (3), welche Karbaminsäure genannt wird, und (4) die wichtigste dieser Verbindungen, Harnstoff oder Karbamid.

Karbamate. — Ammoniumkarbamat ist unter dem Namen „Riechsalz“ bekannt und entsteht durch Mischen von Ammoniak und Kohlendioxyd:

$$CO + 2\,NH_3 = H_2N - CO - ONH_4.$$

Es ist eine weiße, kristallisierte Verbindung, die in Wasser löslich ist und nach Ammoniak riecht. Frische Lösungen dieses Körpers enthalten die Verbindung, welche der oben angegebenen Formel entspricht; nach einigem Stehen jedoch geht sie durch Wasseraufnahme in Ammoniumkarbonat über. Man kann dies dadurch nachweisen, daß bei Behandlung einer frischen Lösung mit

Natriumhypochlorit nur die Hälfte des in der Substanz enthaltenen Stickstoffs entwickelt wird:

$$2\,H_2N — CO — ONH_4\,\text{aq} + 3\,NaOCl\,\text{aq}$$
$$= 2\,H_2N — CO — OH\,\text{aq} + 3\,H_2O + 3\,NaCl + N_2,$$

während andererseits mit einem Hypobromit der gesamte Stickstoff entwickelt wird:

$$H_2N — CO — ONH_4\,\text{aq} + 3\,NaOBr\,\text{aq}$$
$$= CO_2 + 3\,H_2O + N_2 + 3\,NaBr\,\text{aq}.$$

Da nun das Ammoniumkarbonat beim Mischen mit einer Hypochloritlösung den gesamten Stickstoff abgibt, so kann man schließen, daß die in einer frischen Lösung von Ammoniumkarbamat enthaltene Verbindung tatsächlich Ammoniumkarbamat ist. Diese Lösung verändert sich jedoch nach einiger Zeit und gibt dann bei Behandlung mit Hypochlorit allen Stickstoff ab. Man kann also annehmen, daß durch Aufnahme von Wasser das Karbamat in kohlensaures Ammonium übergegangen ist:

$$H_2N — CO — ONH_4\,\text{aq} + H_2O$$
$$= H_4N — O — CO — O — NH_4\,\text{aq}.$$

Es ist wohl möglich, daß Ammoniumkarbamat die Formel:

$$HO — C(NH) = ONH_4$$

hat, und daß die $=NH$-Gruppe dem Angriff des Hypochlorits widersteht. Diese Annahme wird auch durch das Verhalten des Harnstoffs gegen Hypochlorit bestätigt; denn dabei wird ebenfalls nur die Hälfte des Stickstoffs entwickelt.

Karbamid. — Harnstoff oder Karbamid, dem allgemein die Formel $O = C(NH_2)_2$ zugeschrieben wird, ist die Verbindung, in welcher der bei weitem größte Teil des Stickstoffs, der durch die Nahrung aufgenommen wurde, den tierischen Körper verläßt. Man kann Harnstoff direkt aus Urin darstellen, indem man diesen auf ein Drittel seines Volums eindampft und Salpeter- oder Oxalsäure dazugibt. Es fällt dann das schwer lösliche

Nitrat oder Oxalat aus. Dieses Salz wird durch Umkristallisieren mit Wasser gereinigt, die Lösung dann mit Ätznatron gemischt und zur Trockne gedampft. Behandelt man den Rückstand mit Alkohol, so löst sich nur der Harnstoff und scheidet sich aus konzentrierten Lösungen in Kristallen aus. Er ist eine weiße, in Wasser leicht lösliche Substanz mit salzigem Geschmack. Mit Säuren bildet er Salze. Die Karbonylgruppe, CO, hat jedoch die Eigenschaft, ihre Azidität auf die benachbarten Wasserstoffatome zu übertragen, daher kann der basische Charakter einer der beiden Amidogruppen, $-NH_2$, verschwinden. Das Hydrochlorid hat deshalb die Formel $CO(NH_2)_2 HCl$ und nicht $CO(NH_2)_2 \cdot 2\,HCl$, wie zu erwarten wäre. Karbamid ist also eine einsäurige Base.

Der Harnstoff kann auch aus anorganischen Materialien hergestellt werden. Im Jahre 1827 entdeckte Wöhler die Harnstoffsynthese aus Cyankalium. Infolge dieser Entdeckung verließ man die alte Anschauung, daß die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Ausnahme der Oxyde eine besondere Klasse von Verbindungen seien, die nur vermittelst der „Lebenskraft" entstehen können. Die Erzeugung des Harnstoffs aus Zyankalium geschieht folgendermaßen: Zyankalium wird mit Bleioxyd bis Rotglühhitze erwärmt, wobei folgende Reaktion erfolgt:

$$KCN + Pb\,O = KCNO + Pb.$$

Das Zyanat $KCNO$ wird dann gelöst, mit einer Ammoniumsulfatlösung gemischt und das Gemisch zur Trockne gedampft. Man kann annehmen, daß sich zunächst Kaliumsulfat und Ammoniumzyanat bildet:

$$2\,KCNO + (NH_4)_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,(NH_4)\,CNO.$$

Diese Verbindung ist jedoch nicht beständig und geht in den isomeren Harnstoff über:

$$(NH_4)\,CNO = O{=}C(NH_2)_2.$$

Aus dem Salzgemisch wird mit Alkohol der Harnstoff gelöst, während Kaliumsulfat ungelöst bleibt. Beim

Eindampfen der alkoholischen Lösung kristallisiert Harnstoff aus. Dieser Körper kann außerdem auch aus Karbonylchlorid oder Kohlensäureäthylester durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak dargestellt werden:

$$O{=}CCl_2 + 2\ NH_3 = O{=}C(NH_2)_2\,HCl + HCl,$$
$$O{=}C(OC_2H_5)_2 + 2\ NH_3 = O{=}C(NH_2)_2 + 2\ C_2H_5\,OH.$$

Schließlich kann man noch Harnstoff herstellen, indem man Ammoniumkarbamat in einem geschlossenen Rohre erhitzt, wodurch dieses Salz Wasser verliert:

$$H_2N - CO - ONH_4 = O{=}C(NH_2)_2 + H_2O.$$

Biuret. — Wenn Harnstoff erhitzt wird, bildet sich unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak ein Körper, der Biuret genannt wird. Dieser Körper verhält sich zum Harnstoff ebenso wie eine Anhydrosäure zu der entsprechenden Säure, wie folgende Formeln zeigen:

$H_2N - CO - NH_2$.	$HO - SO_2 - OH$.
Harnstoff.	Schwefelsäure.
$H_2N{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2$.	$HO{-}SO_2{-}O{-}SO_2{-}OH$.
Biuret.	Anhydroschwefelsäure.

Amide der Phosphorsäuren. — Es gibt viele dem Harnstoff analoge Verbindungen, in denen die Hydroxylgruppen der Säuren durch Amidogruppen, $-NH_2$, ersetzt sind. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid bildet sich Orthophosphamid:

$$O{=}PCl_3 + 3\ HNH_2 = O{=}P(NH_2)_3 + 3\ HCl.$$

Der Chlorwasserstoff vereinigt sich mit überschüssigem Ammoniak zu Chlorammon, das durch Auswaschen entfernt wird. Es bleibt dann ein unlösliches weißes Pulver zurück Erhitzt man Phosphamid, so verliert es Ammoniak und bildet Phosphorylamid-imid (die Gruppe $=NH$ wird „Imidogruppe“ genannt), $HN{=}PO(NH_2)$, oder bei höherer Temperatur Phosphorylnitrid, $N{=}P{=}O$. Beide Körper sind weiße, in Wasser unlösliche Pulver. Analog

der Karbaminsäure und dem Harnstoff muß es auch Verbindungen geben, welche gleichzeitig Hydroxyl- und Amidogruppen enthalten. Eine solche Verbindung ist die Thiophosphaminsäure, $S = P(NH_2)(OH)_2$. Sie entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Thiophosphorylchlorid. Wenn über Phosphorsäureanhydrid trockenes Ammoniakgas geleitet wird, so bildet sich Imidophosphorsäure:

$$P_2O_5 + 2\,NH_3 = 2\,\begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH \end{matrix}\!\!>P - OH + H_2O.$$

Diese Säure ist analog der Metaphosphorsäure:

$$\begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{matrix}\!\!>P - OH$$

und bildet kristallisierte Salze. Es gibt auch Pyrophosphaminsäuren. Wenn man Phosphorylchlorid zu einer kalten, gesättigten Ammoniaklösung fügt, bildet sich Pyrophosphodiaminsäure:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>(PO) - O - (PO)<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix},$$

welche der Pyrophosphorsäure analog ist:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>(PO) - O - (PO)<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Beim Erhitzen einer Lösung der Diaminsäure wird eine Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt und es bildet sich Pyrophosphaminsäure:

$$\begin{matrix} H_2N \\ HO \end{matrix}\!\!>(PO) - O - (PO)<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Schließlich gibt es noch eine Verbindung, Phospham, $HN = P \equiv N$, genannt, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid entsteht und eine

Art Anhydrid ist, das sich durch Verlust von Ammoniak aus dem nicht bekannten $P(NH_2)_5$ bildet.

Der phosphorigen Säure analoge Säuren sind weniger bekannt. Wenn Ammoniak über Phosphorchlorür geleitet wird, so bildet sich eine weiße Masse, die vom Ammoniumchlorid nicht getrennt werden konnte, man schreibt ihr die Formel $P(NH_2)_3$ zu. Man könnte diesen Körper Phosphorosamid nennen.

Amide der Schwefelsäuren. — In gleicher Weise gibt es auch Amidoderivate des Schwefeltrioxyds. Läßt man auf dieses Ammoniak einwirken, so bildet sich amidosulfonsaures Ammoniak:

$$H_4N - O - (SO_2) - NH_2$$

oder, wenn weniger Ammoniak angewendet wird, Amidosulfonsäure, $HO - (SO_2) - NH_2$. Beide Verbindungen sind kristallisiert und in Wasser löslich.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak entstehen die analogen Verbindungen der schwefligen Säure sulfurosaminsaures Ammonium und Sulfurosaminsäure. Letztere hat die Formel:

$$HO - (SO) - NH_2.$$

Diese Verbindungen sind also den Säuren analoge Körper, in welchen die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt ist. Bei Gegenwart von Wasser sind sie meist beständig. Im allgemeinen vereinigen sie sich nicht mit Säuren; die saure Natur des darin enthaltenen Sauerstoffs wirkt der basischen Natur der Amidogruppe entgegen. Es gibt aber auch viele Verbindungen, in welchen die Amidogruppe eine Hydroxylgruppe in einem Körper ersetzt, welcher keinen Sauerstoff enthält, der diesem Körper einen sauren Charakter verleiht. Diese Körper sind nur in Verbindung mit Säuren als Salze bekannt. Einige derselben mögen in folgendem beschrieben werden.

Salze von komplexen Aminen. — Wenn man über Kalziumchlorid einen Strom von Ammoniakgas leitet, so wird dieses außerordentlich schnell absorbiert, und es bildet sich die Verbindung $CaCl_2 \cdot 8\,NH_3$. Dieses dürfte ein Kalziumamid $Ca(NH_2)_2$ mit 2 HCl sein, mit dem 6 Moleküle Ammoniak in derselben Weise verbunden sind, wie das Wasser, welches als Kristallwasser in Salzen enthalten ist. $Ca(NH_3)_2\,Cl_2 \cdot 6\,NH_3$ ist analog dem $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Zink und Kadmium bilden gleiche Verbindungen. Auch andere Salze können aus den entsprechenden Salzen dieser Metalle erhalten werden. Wenn z. B. Zinksulfat mit Ammoniak gesättigt wird, bildet sich die Verbindung $Zn(NH_3)_2\,SO_4 \cdot H_2O$, die sich kristallinisch abscheidet. Vom Aluminium wurde die Verbindung $Al(NH_3)_3\,Cl_3$ dargestellt. Zweiwertiges Eisen, Mangan und Nickel gibt ebenfalls solche Verbindungen. Man muß diese Körper als Ammoniumsalze auffassen, in welchen 1 Atom eines jeden Ammoniummoleküls durch ein einwertiges Metall ersetzt ist. Ein zweiwertiges Metall ersetzt 2 Wasserstoffatome in 2 Molekülen, ein dreiwertiges 3 usw.

Solche Verbindungen sind in Lösungen jedenfalls als „Doppelsalze“ enthalten, die schon auf Seite 14 u. 195 behandelt wurden. Während einige derselben von Wasser in Ammoniak und Metallsalze zersetzt werden, ist das bei anderen nicht der Fall, sondern diese werden in komplexe Gruppen, analog der Platinchlorid- oder Siliziumfluoridgruppe ionisiert. Während nämlich wahrscheinlich die Verbindung von Ammoniak mit Kalziumchlorid in Lösung die Ionen $Ca^{\cdot}$, Cl', $NH_4^{\cdot}$ und OH' neben nicht ionisiertem NH_4OH und molekularem NH_3 enthält, läßt die Tatsache, daß Zinkhydroxyd, nachdem es durch Zusatz von Ammoniumhydroxyd zu einer Chloridlösung ausgefällt wurde, durch weiteren Ammoniakzusatz wieder gelöst wird, darauf mit Sicherheit schließen, daß sich dabei die

komplexen Ionen $Zn(NH_3)_2$ bilden, welche in Wasser löslich sind. Dies schließt jedoch nicht aus, daß daneben, wie gewöhnlich, auch die Ionen $Zn^{\cdot}$, Cl', $NH_4^{\cdot}$ und OH' in der Lösung enthalten sind. In vielen Fällen ist die Beständigkeit der komplexen Ionen größer als in dem oben erwähnten, hierfür werden noch einige Beispiele angeführt werden.

Chromamine. — Wenn Chromhydroxyd mit einem Überschuß von Ammoniak und Ammoniumchlorid digeriert wird, bildet sich eine dunkelrote Lösung, aus der sich durch den Einfluß der Luft ein violettes Pulver abscheidet, das die Formel $CrCl_3 \cdot 4\,NH_3 \cdot H_2O$ hat. Durch Erhitzen auf 100 ° verliert dieses Pulver sein Kristallwasser und geht in einen Körper der Formel $CrCl_3 \cdot 4\,NH_3$ über. Ammoniak geht erst fort, wenn die Temperatur 200 ° überschreitet. Man kann daher nicht annehmen, daß diese Verbindung die Formel $Cr(NH_3)_3 \cdot Cl_3 \cdot NH_3$ hat, indem das vierte Ammoniakmolekül die Stellung des Kristallwassers übernommen hat, sondern man muß vielmehr schließen, daß es eine komplexe Ammoniumgruppe:

$$— NH_3 — NH_3$$

gibt, Die Verbindung würde dann folgende Formel haben:

$$Cr\begin{cases} NH_3 — Cl \\ NH_3 — NH_3 — Cl. \\ NH_3 — Cl \end{cases}$$

Es wurden Chromsalze dargestellt, welche 3, 4, 5, 6 und 7 Moleküle Ammoniak in Verbindung mit dem ursprünglichen Chromsalz enthielten. Diese finden in der oben gegebenen Hypothese ihre Erklärung.

Kobaltamine. — Es gibt auch die gleichen Kobaltverbindungen, in denen dieses Metall dreiwertig auftritt. Fügt man eine Ammoniaklösung zu einer solchen von Kobaltsulfat, so löst sich der zunächst gebildete Niederschlag (basisches Sulfat) wieder auf. Durch den Einfluß

der Luft geht nun das Kobalt aus dem zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand über, wodurch ein schwarzes Pulver ausgefällt wird. Wenn man nun vorsichtig Salzsäure hinzufügt, indem man die Lösung kalt erhält, wird das Pulver rot. Dieser rote Körper hat die Formel

$$Co\begin{cases} NH_3 - Cl \\ NH_3 - NH_3 - Cl \cdot H_2O, \\ NH_3 - Cl \end{cases}$$

und ist analog der oben erwähnten Chromverbindung. Es gibt auch noch andere Salze dieser Base, welche mit einem gemeinsamen Namen Roseo-Kobaltamine bezeichnet werden. Läßt man beim Zusatz der Salzsäure zu der oxydierten Lösung von Kobaltsulfat in Ammoniak die Temperatur höher werden, so bildet sich eine der oben erwähnten Verbindung isomere Substanz, die jedoch kein Kristallwasser enthält und purpurrot ist. Derartige Salze heißen Purpureo-Kobaltamine. Diese Verbindungen kann man in folgender Weise formulieren:

Diamine: $Cl - Co(NH_3)_2 Cl_2$.
Triamine: $Co(NH_3)_3 Cl_3$.
Tetramine: $Cl - Co(NH_3 - NH_3)_2 Cl_2$.
Pentamine: $NH_2 - Co(NH_3 - NH_3)_2 Cl_3$.
Hexamine: $Co(NH_3 - NH_3)_3 Cl_3$.

Andere Amine. — Es gibt auch viele Verbindungen des Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Goldes und der Metalle der Platingruppe, deren Zusammensetzung in derselben Weise erklärt werden kann. Man muß jedoch im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen annehmen, daß in ihnen das Metall mehr als ein Atom Wasserstoff in einem Molekül Ammoniak ersetzt hat. Wir haben also:

$Cu_2{=}NH_2 Cl$, Di-Kuprosammoniumchlorid, ein schwarzes Pulver, das durch Einwirkung von Ammoniak auf heißes Kupferchlorür entsteht.

$Cu{-}NH_3\,Cl$, Kuprosammoniumchlorid, das sich bildet, wenn man Kupferchlorür in Ammoniak löst. Diese Verbindung ist das bekannte Absorptionsmittel für Kohlenoxyd und Azetylen.

$Cu{=}(NH_3)_2\,Cl_2$, Kupriammoniumchlorid und Kupridiammoniumsulfat, $Cu{=}(NH_3 - NH_3)_2\,SO_4$; das erstere eine grüne Substanz, das letztere eine tiefblaue Verbindung, entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Kupfersalze. Die Anwesenheit von Kupfer wird meist mit Hilfe des letzteren nachgewiesen.

Eine hierher gehörige Silberverbindung ist das Argentamin, ein schwarzes explosives Pulver, das wahrscheinlich die Formel $AgNH_2$ hat und sich durch Zusatz von Ammoniak zu Silberhydroxyd bildet. Es gibt noch zahlreiche Verbindungen, deren Formeln analog $Ag(NH_3)\,Cl$ sind, welche durch Auflösen der entsprechenden Silbersalze in Ammoniak entstehen. Wenn Goldchlorid mit Ammoniak digeriert wird, bildet sich „Knallgold“, eine explosive schwarze Substanz, welche ein Gemisch von $HN{=}Au\,Cl$ und $HN{=}Au - NH_2$ ist.

Das Vorhandensein von Quecksilberoxydul in einer Verbindung läßt sich durch Ammoniak nachweisen, welches die Oxydulverbindung schwarz färbt. Es bildet sich dadurch Di-Merkurosammoniumchlorid oder eine ähnliche Verbindung der Formel $Hg_2{=}NH_2\,Cl$, indem zwei Atome Wasserstoff im Ammoniumchlorid durch zwei Atome einwertigen Quecksilbers ersetzt werden. Wie seit langem bekannt, bildet sich auf Zusatz von Ammoniak zu Merkurisalzen ein weißer Niederschlag, der hauptsächlich aus Chlormerkuramin, $Cl - Hg - NH_2$ besteht. In dieser Verbindung hat infolge der Anwesenheit des elektronegativen Chlors die Amidogruppe ihre basischen Eigenschaften verloren. Wenn diese Verbindung mit

Ammoniumchlorid gekocht wird, bildet sich Merkurammoniumchlorid

$$Cl — Hg — NH_2 + NH_4Cl = Hg(NH_3)_2 Cl_2.$$

Gleichartige Verbindungen können auch mit Platin und den anderen Gliedern dieser Gruppe hergestellt werden. Ihre Konstitution ist genügend durch das vorher Gesagte erklärt.

Diese Verbindungen sind Derivate des Ammoniaks sie sind den Verbindungen des Phosphorwasserstoffs ähnlich. Es bildet sich z. B. eine Verbindung der Formel $PH_3 \cdot 3\,AlCl_3$, wenn Phosphorwasserstoff über Aluminiumchlorid geleitet wird. Leitet man Arsenwasserstoff in eine Lösung von Quecksilberchlorid, so bildet sich

$$Hg_2 AsCl \cdot HgCl_2.$$

Diese Verbindung ist analog dem schwarzen Niederschlage $Hg_2NH \cdot HCl$.

Phosphide, Arsenide und Antimonide. — Es wurden auch einige Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons mit Metallen hergestellt. Im allgemeinen erhält man sie durch direkte Vereinigung des erhitzten Metalls mit dem betreffenden Element. Wenn z. B. Natrium und Phosphor unter Xylol, einem Kohlenwasserstoffe, der bei 130 ° siedet, miteinander erhitzt werden, so bildet sich ein schwarzer Körper, Na_3P. Der überschüssige Phosphor wird durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Natriumarsenid und -Antimonid wird in gleicher Weise durch Erhitzen von Natrium mit diesen Elementen erhalten. Ein typisches Beispiel für die Formeln dieser Verbindungen ist $AsNa_3$. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren geben diese Körper die entsprechenden Wasserstoffverbindungen des Phosphors, Arsens oder Antimons:

$$AsNa_3 + 3\,HCl\,\text{aq} = AsH_3 + 3\,NaCl\,\text{aq}.$$

Wenn man Phosphor in einen Tiegel mit rotglühendem Kalk einträgt, bildet sich ein Gemisch von Kalzium-

phosphid, Ca_3P_2, mit Kalziumpyrophosphat, von denen das erstere mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt, der sich von selbst entzündet. Diese Eigenschaft hat das Gas infolge eines Gehaltes an P_2H_4, das eine flüssige, sehr unbeständige Verbindung ist.

Die Phosphide, Arsenide und Antimonide der anderen Metalle sind meist dunkel gefärbte Substanzen mit mehr oder weniger metallischem Glanz, welche auch Leiter der Elektrizät sind. Einige von ihnen kommen in der Natur vor, z. B. Smaltin, Speiskobalt, $CoAs_2$, ein verbreitetes Kobalterz, das sich in silberweißen Kristallen findet. Kupfernickel, $NiAs$, eines der hauptsächlichsten Nickelerze, bildet rotglänzende Kristalle. Nickelspeise ist ein Produkt, das sich in den Tiegeln findet, in denen Smaltin und Kupfernickel mit Kaliumkarbonat und Kieselsäure geschmolzen werden für die Herstellung von Smalte, einem blauen, kobalthaltigen Glase. Speise hat jedenfalls die Zusammensetzung Ni_3As_2. Mispickel oder Arsenikalkies ist eine weiße, glänzende Substanz der Formel $FeSAs$.

Zyanide. — Die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff bilden miteinander eine sehr stabile Gruppe, die Zyangruppe, deren Verbindungen sehr genau untersucht wurden. Kohlenstoff und Stickoxyd verbinden sich nicht direkt miteinander. Wenn jedoch fein verteilter Kohlenstoff mit Kalium- oder Natrium- oder noch besser mit Bariumkarbonat im Stickstoffstrom auf etwa 1200 ° erhitzt wird, so erfolgt diese Vereinigung, indem sich ein Zyanid, KCN, $NaCN$ oder $Ba(CN)_2$ bildet:

$$BaCO_3 + 4\,C + N_2 = Ba(CN)_2 + 3\,CO.$$

Zyankalium entsteht auch, wenn tierische Abfälle (Horn, Haut, Haare, getrocknete Eingeweide usw.) mit Kaliumkarbonat und Eisenfeilspänen gemischt und erhitzt werden. Der Stickstoff und der Kohlenstoff der tierischen Substanz vereinigen sich mit dem Kaliumkarbonat und bilden das Zyanid. Fügt man zu dem

Reaktionsprodukt Wasser, so reagiert das Zyanid mit den Eisensalzen, und es bildet sich ein Eisen-Kaliumdoppelzyanid, welches „gelbes Blutlaugensalz“ oder Ferrozyankalium genannt wird. Seine Formel ist $K_4 Fe(CN)_6$. Wenn diese Verbindung auf dunkle Rotglut erhitzt wird, so schmilzt sie, und es bleibt eine Mischung oder eine Verbindung von Eisen und Kohle und geschmolzenes Zyankalium zurück, welches aus dem Tiegel abgegossen werden kann. Zyankalium, KCN, ist ein sehr leicht lösliches Salz. Aus Alkohol kristallisiert es in schönen Kristallen aus. Seine Lösungen riechen nach Zyanwasserstoffsäure, weil dieses Salz durch Wasser hydrolysiert wird. Die Säure, HCN, ist eine so schwache Säure, daß die in ihren Lösungen enthaltenen Wasserstoffionen an Zahl vergleichbar sind, mit denen des ionisierten Wassers, daher tritt die Umsetzung ein

$$H^{\cdot} - OH' + K^{\cdot} - CN' \text{ aq} = HCN + K^{\cdot} OH' \text{ aq}.$$

Der ionisierte Teil der Zyanwasserstoffsäure ist, wie gewöhnlich, nicht flüchtig, der nicht ionisierte Teil dagegen hat einen bestimmten Dampfdruck und kann daher durch seinen Geruch nachgewiesen werden (vergleiche Seite 70).

Zyanwasserstoffsäure. — Da die Zyanwasserstoff- oder „Blau“säure eine so schwache Säure ist, so wird sie aus ihren Salzen durch alle anderen Säuren verdrängt, sogar Kohlensäure kann sie austreiben. Man kann sie daher durch Destillation eines Zyanides (Kaliumzyanid oder Ferrozyanid wird allgemein angewandt) mit verdünnter Schwefelsäure darstellen. Der Säuredampf geht mit dem Wasserdampf über. Will man die Säure wasserfrei haben, so wird das Dampfgemisch durch ein mit trockenem Kalziumchlorid gefülltes Rohr geleitet, welches das Wasser zurückhält. In anderer Weise läßt sich auch diese Säure darstellen, indem man Quecksilberzyanid dadurch zersetzt, daß man trockenen Schwefel-

wasserstoff darüber leitet. Um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, leitet man die Gase durch ein mit Bleikarbonat gefülltes Rohr; die Zyanwasserstoffsäure muß in einer Kältemischung kondensiert werden. denn sie siedet bei 27 °. Die feste Säure schmilzt bei —15 °. Alle Versuche mit wasserfreier oder konzentrierter Zyanwasserstoffsäure müssen unter einem sehr guten Zug ausgeführt werden; denn dieses Gas ist einer der giftigsten Körper, welche wir kennen, und das Einatmen desselben kann den Tod zur Folge haben.

Die Zyanide stellt man dar, indem man die entsprechenden Metalloxyde zu einer Zyansäurelösung fügt. Die Zyansalze der Alkalien und alkalischen Erden sind weiße, in Wasser lösliche, kristallisierte Verbindungen. Die Zyanide des Bleis, Quecksilbers und Silbers gleichen genau den Chloriden. Quecksilberzyanid ist eine sehr wenig lösliche, weiße, kristallinische Substanz, die sich durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Zyanwasserstoffsäure bildet, ebenso ist Bleizyanid sehr wenig löslich. Silberzyanid stellt man dar, indem man Zyankalium zu einem löslichen Silbersalz fügt. Es fällt dadurch ein weißer, unlöslicher Niederschlag, welcher im Aussehen von Chlorsilber nicht zu unterscheiden ist. Silber- und Quecksilberzyanid geben beim Erhitzen Zyan ab, ein farbloses Gas mit einem charakteristischen, an bittere Mandeln erinnernden Geruche, das ebenso wie Zyanwasserstoffsäure sehr giftig ist. Es brennt mit blauroter Flamme und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Bei niederen Temperaturgraden kann es zu einer Flüssigkeit kondensiert werden, welche bei —20 ° siedet und bei —34,4 ° fest wird. Zyan ist eine endothermische Substanz, denn es bildet sich aus seinen Elementen unter Wärmeabsorption von 65700 cal.

Isomere Zyanide. — Die Formel der Zyanwasserstoffsäure kann in zweierlei Weise geschrieben

werden, indem entweder der Kohlenstoff oder der Stickstoff mit dem Wasserstoffatom verbunden ist. Im ersteren Falle wäre die Strukturformel $H - C \equiv N$, im letzteren $H - N \equiv C$. Wir haben kein Mittel, um nachzuweisen, welche der beiden Formeln der Säure oder ihren einfachen Salzen zukommt; bei den Salzen mit Alkoholradikalen jedoch läßt sich bestimmen, welche Formel der betreffenden Verbindung zuzuschreiben ist. Wenn man z. B. Zyankalium mit äthylschwefelsaurem Kali destilliert, tritt folgende Reaktion ein:

$$K - C \equiv N + C_2H_5KSO_4$$
$$= CH_3 - CH_2 - C \equiv N + K_2SO_4.$$

In diesem Falle weiß man, daß der Kohlenstoff der Äthylgruppe direkt an den Kohlenstoff des Zyans gebunden ist, und zwar aus folgenden zwei Gründen: Erstens, wenn man auf Äthylzyanid naszierenden Wasserstoff wirken läßt (z. B. durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure), addiert sich der Wasserstoff an den Kohlenstoff und den Stickstoff der Zyangruppe, und es entsteht Propylamin $CH_3 - CH_2 - CH_2 - NH_2$. Wenn man zweitens Zyanäthyl mit einer alkoholischen Ätzkalilösung kocht, bildet sich eine Säure mit drei Kohlenstoffatomen, die Propionsäure:

$$CH_3 - CH_2 - C \equiv N + KOH + H_2O$$
$$= CH_3 - CH_2 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OK \end{matrix} + NH_3,$$

der zweiwertige Sauerstoff und die einwertige $-OK$-Gruppe treten an die Stelle des dreiwertigen Stickstoffs. Wenn man andererseits eine alkoholische Jodäthyllösung mit Silberzyanid kocht, tritt folgende Umsetzung ein:

$$CH_3 - CH_2 - J + Ag - N \equiv C$$
$$= CH_3 - CH_2 - N \equiv C + AgJ.$$

In dieser Verbindung ist der Stickstoff direkt mit dem Kohlenstoffatom der Äthylgruppe verbunden, denn

beim Kochen mit verdünnter Säure hydrolysiert sich dieser Körper in folgender Weise, indem er Äthylamin und Ameisensäure liefert:

$$CH_3 - CH_2 - N \equiv C + 2\ H_2O$$
$$= CH_3 - CH_2 - NH_2 + H - CO - OH.$$

Der Stickstoff bleibt mit dem Kohlenstoff verbunden. Man kann also annehmen, daß Zyankalium Moleküle enthält, welche der Formel $K - C \equiv N$, als auch solche, die der Formel $K - N \equiv C$ entsprechen; beide Verbindungen bilden sich bei der ersten Reaktion, Silberzyanid dagegen besteht fast ausschließlich aus Molekülen der Formel $Ag - N \equiv C$. Der Name der zuerst beschriebenen Verbindung, $CH_3 - CH_2 - CN$, ist Äthylzyanid oder besser Propionitril, weil man daraus sieht, daß sich diese Verbindung von der Propionsäure nur dadurch unterscheidet, daß Stickstoff an Stelle von Sauerstoff und Hydroxyl steht. Die Verbindung $CH_3 - CH_2 - N \equiv C$ dagegen wird Äthylisozyanid oder Äthylkarbamin genannt, denn es ist ein Äthylamin, $CH_3 - CH_2 - NH_2$, in welchem der Wasserstoff der Amidogruppe durch Kohlenstoff ersetzt ist.

Die Zyanwasserstoffsäure kann man daher auch „Ameisensäurenitril“ nennen, denn beim Stehen mit verdünnter Säure geht sie durch Wasseraufnahme in Ameisensäure über:

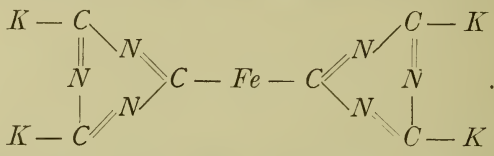
$$H - C \equiv N + 2\ H_2O = H - CO - OH + NH_3.$$

In gleicher Weise kann man Zyan als ein „Oxalsäurenitril“ auffassen:

$$\begin{matrix} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{matrix} + 4\ H_2O = \begin{matrix} CO - OH \\ | \\ CO - OH \end{matrix} + 2\ NH_3.$$

Ferro- und Ferrizyanide. — Es gibt eine Anzahl Doppelzyanide, die sowohl vom kommerziellen als auch vom chemischen Standpunkt wichtig sind. Hierzu gehört ein Körper, der schon erwähnt wurde, Ferrozyankalium, $K_4Fe(CN)_6$. Diese Verbindung kristallisiert in langen, gelben,

tafelförmigen Kristallen, enthält das Eisen als Oxydul und wird daher Ferrozyankalium genannt. Man leitet sie von einer Trizyangruppe ab und schreibt ihr die Formel zu:



Diese Salze sind in 5 Ionen ionisiert, nämlich in $4\,K^{\cdot}$ und die komplexe Gruppe $Fe(CN)_6^{''''}$. Durch die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von einem Grammolekül dieser Substanz in 100000 Teilen Wasser und die Leitfähigkeit einer gleichen Lösung ist die Anwesenheit von 5 Ionen unzweifelhaft bewiesen. Außerdem zeigen diese Salze keine der für zweiwertiges Eisen charakteristischen Reaktionen, wie z. B. die Fällung durch Schwefelammon oder durch Alkalihydroxyde usw. Die diesen Salzen entsprechende Säure ist die Ferrozyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$. Man kann sie darstellen, indem man zu einer kochenden Lösung von Ferrozyankalium konzentrierte Chlorwasserstoffsäure und ein wenig Äther setzt. Die Säure fällt dann in weißen Kristallen aus. Das Zink- und das Kupferkaliumsalz dieser Säure $K_2CuFe(CN)_6$ sind unlöslich. Das erstere ist weiß, das letztere ein schleimiger, braunroter Niederschlag.

Leitet man einen Chlorstrom durch eine Lösung von Ferrozyankalium oder oxydiert man sie in anderer Weise, so bildet sich Ferrizyankalium:

$$2\,K_4Fe(CN)_6\,\text{aq} + Cl_2 = 2\,KCl\,\text{aq} + 2\,K_3Fe(CN)_6\,\text{aq}.$$

Diese Verbindung enthält oxydiertes Eisen und wird daher Ferrizyankalium genannt. Sie kristallisiert in dunkelroten Prismen und löst sich in Wasser mit orangeroter Farbe. Die freie Säure entsteht durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Bleisalz, welches sehr wenig löslich ist. Beim Eindampfen kristallisiert sie in

bräunlichen Nadeln aus. Das Ferrizyankalium ist in die komplexe Gruppe $-Fe(CN)_6'''$ und 3 $K^{\cdot}$ ionisiert, während eine Ferrozyankaliumlösung 4 K'-Ionen enthält. Andere Elemente mit zwei Valenzen zeigen die gleiche Eigenschaft, z. B. ist das Ion MnO_4'' in den Manganaten zwei-, in den Permanganaten einwertig, MnO_4'. Die Eisensalze der Ferro- und Ferrizyanwasserstoffsäure sind besonders interessant, und einige derselben auch technisch wichtig. Wenn man eine Lösung von Ferrozyankalium kocht, um den darin gelösten Sauerstoff auszutreiben und sie zu einer Lösung von Eisendraht in schwefliger Säure fügt, so fällt ein weißer Niederschlag von Ferrokaliumferrozyanid aus:

$$FeSO_3\ \text{aq} + K_4\overset{''}{Fe}(CN)_6\ \text{aq}$$
$$= K_2\overset{''}{Fe}\overset{''}{Fe}(CN)_6 + K_2SO_3\ \text{aq}.$$

Wendet man diese Vorsicht des Ausschlusses von Sauerstoff nicht an, so fällt ein Niederschlag von hellblauer Farbe, der gewöhnlich als Nachweis für Eisenoxydul verwendet wird. Diese Verbindung bildet sich auch, wenn Kaliumferrozyanid mit verdünnter Schwefelsäure destilliert wird, wie bei der Herstellung von Zyanwasserstoffsäure:

$$2\ K_4\overset{''}{Fe}(CN)_6\ \text{aq} + 3\ H_2SO_4\ \text{aq}$$
$$= K_2\overset{''}{Fe}\overset{''}{Fe}(CN)_6 + 3\ K_2SO_4\ \text{aq} + 6\ HCN.$$

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht der weiße Niederschlag in eine lösliche blaue Verbindung über, welche als Ferrokaliumferrizyanid oder als Ferrikaliumferrozyanid, $K\overset{''}{Fe}\overset{'''}{Fe}(CN)_6$ oder $K\overset{'''}{Fe}\overset{''}{Fe}(CN)_6$, angesehen werden kann. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man ein Ferrisalz zu Ferrozyankalium fügt:

$$K_4\overset{''}{Fe}(CN)_6\ \text{aq} + \overset{'''}{Fe}Cl_3\ \text{aq}$$
$$= K\overset{'''}{Fe}\overset{''}{Fe}(CN)_6\ \text{aq} + 3\ KCl\ \text{aq},$$

oder auch wenn man ein Ferrosalz zu Ferrizyankalium gibt:

$$K_3\overset{'''}{Fe}(CN)_6\ \text{aq} + \overset{''}{Fe}Cl_2\ \text{aq}$$
$$= 2\ KCl\ \text{aq} + K\overset{''}{Fe}\overset{'''}{Fe}(CN)_6\ \text{aq}.$$

Ist das Ferrosalz im Überschuß vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederchlag, der „Turnbulls Blau“ genannt wird:

$$2\,K\overset{''}{Fe}\overset{'''}{Fe}(CN)_6\,\text{aq} + \overset{''}{Fe}SO_4\,\text{aq}$$
$$= \overset{''}{Fe}_3\overset{'''}{Fe}_2\,(CN)_{12} + K_2SO_4\,\text{aq}.$$

Bei einem Überschuß an Ferrisalz bildet sich das „Preußisch-“ oder „Berlinerblau“:

$$3\,K\overset{''}{Fe}\overset{'''}{Fe}(CN)_6\,\text{aq} = \overset{'''}{Fe}Cl_3\,\text{aq}$$
$$= \overset{''}{Fe}_3\overset{'''}{Fe}_4(CN)_{18} + 3\,KCl\,\text{aq}.$$

Ferrizyankalium mit einem Eisenoxydsalz gibt eine rote Lösung, die wohl Ferrizyanid enthält. Diese Färbungen verwendet man zum Nachweis von Eisenoxyd- bezw. Eisenoxydulsalzen.

Es gibt auch Chromizyanide, Manganizyanide, Kobaltizyanide, Ruthenozyanide und Osmozyanide. Diese Körper gleichen in ihrer Formel dem Ferro- und Ferrizyanide. Nickel und Platin bilden auch Doppelzyanide, deren Zusammensetzung jedoch der Formel $K_2Pt(CN)_4$ entspricht. Die Platinsalze sind sehr schön; sie zeigen Dichroismus, d. h. das Licht, welches die Kristalle durchdringt, ist anders gefärbt als das, welches von ihnen reflektiert wird, jedoch haben nur einige Kristallflächen diese Eigenschaft.

Silberzyanid ist in einer Lösung von Zyankalium löslich; es bildet auch ein Doppelsalz der Formel $KAg(CN)_2$. Dieses Salz ist in $K^{\cdot}$ und $Ag(CN)_2'$ ionisiert. Es wird in zweierlei Weise verwendet. Erstens für die elektrolytische Abscheidung des Silbers, weil aus seiner Lösung sich das Silber am besten niederschlägt (siehe Seite 14). (Für Goldplattierung wird Kaliumgoldzyanid $K^{\cdot}Au(CN)_4'\,\text{aq}$ verwendet, welches man in der Weise darstellt, daß man Goldchlorid, $AuCl_3$, zu einer Lösung von Zyankalium fügt.) Zweitens ermöglicht die Bildung des löslichen Ions, $Ag(CN)_2$, die quantitative Bestimmung von Zyanwasserstoffsäure in verdünnten Lösungen, wie sie z. B. für medizinische Zwecke verwendet werden. Eine $^1/_{10}$ normale Silbernitratlösung,

d. h. eine solche, welche $^1/_{10}$ Molekulargewicht dieses Salzes in Gramm, also 17 g, im Liter gelöst enthält, entspricht 13,02 g Zyankalium oder 5,4 g Zyanwasserstoffsäure. Es bildet sich das lösliche Doppelsalz nach folgender Gleichung:

$$\underset{170}{AgNO_3}\,\text{aq} + 2\,\underset{130{,}2}{KCN}\,\text{aq} = KNO_3\,\text{aq} + KAg(CN)_2\,\text{aq}$$

Man läßt die Silbernitratlösung aus einer Bürette zutropfen, bis eine schwache Trübung beginnt. Diese zeigt, daß die eben erwähnte Reaktion beendet ist und eine zweite beginnt, nämlich:

$$KAg(CN)_2\,\text{aq} + AgNO_3\,\text{aq} = KNO_3\,\text{aq} + 2\,AgCN.$$

Je 1 ccm dieser Silbernitratlösung entspricht 0,0054 g Zyanwasserstoffsäure.

Metallisches Gold löst sich in einer verdünnten Lösung von Zyankalium oder -natrium, indem sich die komplexe Gruppe $Au(CN)_3$ bildet:

$$4\,KCN\,\text{aq} + Au = KAu(CN)_4\,\text{aq} + 3\,K.$$

Das Kalium wirkt auf das Wasser ein und macht Wasserstoff frei. Dieser bindet sich mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff zu Wasser. Dieses Verfahren wird im großen für die Gewinnung von Gold aus armen Golderzen, aus „Schlämmen“ oder aus den Rückständen, die von der Goldgewinnung vermittelst des Amalgamationsprozesses übrigbleiben, benutzt.

Fügt man eine Zyankaliumlösung zur Lösung eines Kuprisalzes in Ammoniak, welches, wie beschrieben, die blauen Ionen von Kupramin, $Cu(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$, enthält, so entfärbt sich die Lösung. Der Grund hierfür ist die Bildung des Doppelsalzes, Kaliumkuprizyanid $K'_2\,Cu(CN)_4''$ aq, dessen Ionen farblos sind. Das Kupfer ist in dieser Lösung nicht in der Form von Kupriionen, $Cu^{\cdot\cdot}$, enthalten, und gibt daher nicht die für diese Ionen charakteristischen Reaktionen. Es fällt z. B. nicht mit Schwefelwasserstoff aus; auf diese Weise ist eine Möglichkeit gegeben, es von Kadmium zu trennen, welches mit Zyankalium nicht reagiert.

Kapitel X.

Boride und Karbide. — Legierungen, Einteilung derselben. — Die wichtigeren Legierungen.

Boride und Karbide. — Diese Verbindungen, welche fast ausschließlich von Moissan und seinen Schülern untersucht wurden, sind gelegentlich schon auf Seite 39 erwähnt worden.

Boride. — Kalzium-, Strontium- und Bariumborid bilden sich, wenn das Borat eines dieser Metalle mit Aluminiumspänen und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt wird. Bei der hohen Temperatur des Lichtbogens reduziert die Kohle das Aluminiumoxyd und verhindert, daß es sich wieder bildet. Diese Verbindungen bilden harte, durchsichtige, mikroskopisch kleine Würfel, die erst bei Rotglut im Sauerstoff verbrennen und von den Halogenen kaum angegriffen werden. Ihre Formeln sind sehr merkwürdig. Sie sind analog den sehr unbeständigen Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure $\acute{M}(N)_3$ zusammengesetzt, nämlich $Ca(B_3)_2$, $Sr(B_3)_2$ und $Ba(B_3)_2$. Aus diesen Körpern könnte man auf die Existenz einer Verbindung der Formel $H-B\begin{cases}B\\ \|\\ B\end{cases}$, analog $H-N\begin{cases}N\\ \|\\ N\end{cases}$ schließen.

Eisenborid entsteht im elektrischen Ofen beim Erhitzen von Bor mit Schmiedeeisen. Es bildet glänzende gelbgraue Kristalle, die mit hohem Glanz verbrennen,

wenn sie in Sauerstoff erhitzt werden. Sie werden von Salpetersäure angegriffen. Die entsprechenden Nickel- und Kobaltverbindungen werden in derselben Weise hergestellt und bilden glänzende Prismen. Die Formeln dieser Körper sind FeB, NiB und CoB.

Borkarbid, CB_6, bildet glänzende schwarze Kristalle, die fast so hart wie Diamant sind. Seine Flächen lassen sich damit ritzen. Man stellt es dar durch Erhitzen von amorphem Bor und Zuckerkohle im elektrischen Ofen.

Karbide. — Lithiumkarbid, Li_2C_2, ist eine weiße kristallinische Masse, welche durch Erhitzen von Lithiumkarbonat mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen hergestellt wird. Seine Bildung läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$Li_2CO_3 + 4C = Li_2C_2 + 3CO.$$

Es zersetzt sich bei einer Temperatur, die nicht viel über seiner Bildungstemperatur liegt; man darf es daher nur kurze Zeit der hohen Temperatur des elektrischen Ofens aussetzen. Die analogen Natrium- und Kaliumverbindungen sind bei der hohen Temperatur nicht beständig, sie müssen daher in anderer Weise dargestellt werden. Dies geschieht, indem man die Metalle mehrere Wochen der Einwirkung von Azetylen unter Druck aussetzt. Dadurch bilden sich Verbindungen, welche die Formeln $NaHC_2$ und KHC_2 haben. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Azetylenentwicklung in die Karbide Na_2C_2 und K_2C_2. Ebenso wie Lithiumkarbid sind es weiße kristallisierte Körper, welche mit Wasser Azetylen entwickeln:

$$Na_2C_2 + 2H_2O = 2NaOH + C_2H_2.$$

Kalziumkarbid, CaC_2, hat eine große industrielle Wichtigkeit erlangt, weil es zur Herstellung von Azetylen dient, das vielfach für Beleuchtungszwecke verwendet wird. In unreinem Zustande wurde es im Jahre 1892

von Travers durch Erhitzen einer Mischung Kalziumchlorid, Kohlenstoff und Natrium erhalten. Am besten wird es nach Moissans Verfahren im elektrischen Ofen hergestellt, indem man eine Mischung von Kohlenstoff und Kalk auf eine sehr hohe Temperatur (etwa 3000 °) erhitzt. Es bildet schwarzgraue, glänzende Kristalle, die von Wasser sofort zersetzt werden:

$$Ca\,C_2 + 2\,HOH = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Die Karbide des Strontiums und Bariums werden in derselben Weise hergestellt und haben auch dieselben Eigenschaften, wie die Kalziumverbindung.

Es wurden auch andere kristallisierte Karbide von Moissan im elektrischen Ofen dargestellt, nämlich: $Ce\,C_2$, $La\,C_2$, $Y\,C_2$, $Th\,C_2$, welche mit Wasser neben Azetylen auch Äthylen, Methan und Wasserstoff entwickeln. $Al_4\,C_3$ bildet bei Zersetzung mit Wasser reines Methan, $Mn_3\,C$ gibt Methan und Wasserstoff und $U_2\,C_3$ entwickelt Äthylen, Methan und Wasserstoff. Die folgenden Metallkarbide bilden sich, wenn man die entsprechenden Metalloxyde mit Kalziumkarbid erhitzt: $Cr_3\,C_2$, $Mo_2\,C$, $W_2\,C$, $Ti\,C$ und $Si\,C$. Das letztere ist im Handel unter dem Namen „Karborundum“ bekannt. Es ist außerordentlich hart und bildet schwarzblaue, hexagonale Kristalle; in reinem Zustande ist es farblos. Im großen wird es in der Weise hergestellt, daß ein Gemisch von Kohle (Koks) und reinem Sand im elektrischen Ofen erhitzt wird. Es wird zum Schleifen und Polieren von Metallen und Glas verwendet.

Wie bekannt, unterscheidet sich Stahl vom Eisen durch seinen Kohlenstoffgehalt, welcher das Eisen in den Stand setzt, in kaltem Zustande in seinem allotropischen Zustande zu beharren. Der Grund hierfür scheint das Vorhandensein eines Eisenkarbides zu sein, welches mit viel reinem Eisen vermischt, im Stahl enthalten ist. Diese Verbindung wurde auch in Meteoriten gefunden

und mit dem Namen Cohenit oder Zementit bezeichnet. Seine Formel ist Fe_3C. Behandelt man Stahl mit verdünnter Essigsäure, so bleibt diese Substanz als schwarzes Pulver ungelöst. Seine Formel gleicht der des Mangankarbides, Mn_3C.

Silizide. — Im elektrischen Ofen wurden auch einige Silizide durch Erhitzen der entsprechenden Elemente mit Silizium dargestellt. Hierzu gehört Fe_2Si, das glänzende Prismen bildet, ebenso Cr_2Si, Ni_2Si, Co_2Si, Mn_2Si, Cu_2Si und Pt_2Si.

Magnesiumsilizid, Mg_2Si, bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von gepulverter Kieselsäure mit Magnesiumpulver auf Rotglut. Von verdünnten Säuren wird es zersetzt und entwickelt dabei Wasserstoff und Siliziumwasserstoff (siehe Seite 50).

Legierungen. — Das Wort „Legierung“ wurde ursprünglich nur für Gemische von Gold und Silber mit anderen Metallen verwendet. Jetzt bezeichnet man damit irgend eine Mischung oder Verbindung von Metallen miteinander. Die Legierungen des Quecksilbers werden „Amalgame“ genannt. Wenn zwei Metalle miteinander geschmolzen werden, so mischen sie sich mehr oder weniger miteinander. Manche Metalle können in jedem beliebigen Verhältnisse miteinander gemischt werden, z. B. Blei und Zinn. Andere wiederum sind in anderen Metallen nur teilweise löslich. Zink z. B. löst nur 1,6 % Blei und Blei nur 1,2 % Zink. Wenn die Metalle miteinander erstarren, so bildet sich oben eine leichtere Legierung von Zink und Blei und unten die schwerere, die hauptsächlich aus Blei besteht. Mit Erhöhung der Temperatur wächst auch die gegenseitige Löslichkeit der Metalle, so ist es wahrscheinlich, daß sie sich bei genügend hoher Temperatur völlig miteinander mischen würden.

Einteilung der Legierungen. — Die Legierungen teilt man allgemein in zwei Hauptgruppen ein: 1. gut

definierte Verbindungen, in welchen die Elemente im Verhältnis ihrer Atomgewichte enthalten sind; und 2. Mischungen, in welchen die Elemente nicht chemisch gebunden sind. Zu diesen beiden Klassen kommt noch eine dritte; das sind Mischungen von definierten Verbindungen mit dem einen oder anderen Komponenten der Legierung. Solche Mischungen sind gewöhnlich homogen, deshalb ist es oft äußerst schwierig, darin die definierte Verbindung als solche zu bestimmen. Manchmal scheint es auch, als ob eines der Metalle in der Legierung in einer allotropischen Form enthalten ist. Wenn man z. B. eine Legierung von Rhodium und Zink mit verdünnter Salzsäure behandelt, so bleibt nach dem Lösen des Zinks das Rhodium in einer allotropischen Form zurück.

Die Konstitution der Legierungen kann in verschiedener Weise nachgewiesen werden. Die eine Methode beruht darauf, daß man die elektromotorische Kraft einer Zelle, bestehend aus der Legierung und einem widerstandsfähigen Metall, z. B. Platin, mit der elektromotorischen Kraft einer anderen Zelle vergleicht, welche aus Platin und einem Metall der Legierung besteht. Wir wollen ein konkretes Beispiel wählen. Nehmen wir an, eine Zelle bestände aus einer Kupferplatte und einer Platinplatte, welche in eine geeignete Lösung tauchen. Diese Zelle wird eine bestimmte elektromotorische Kraft besitzen. Bedecken wir die Oberfläche der Kupferplatte mit einer Zinnplatte, so wird jetzt die elektromotorische Kraft die des höheren elektropositiven Metalles Zinn sein. Wenn wir nun eine Platte von Bronze wählen, welche noch Zinn enthalten möge, das nicht chemisch mit dem Kupfer gebunden ist, so wird die elektromotorische Kraft wieder die des Zinns gegen Platin sein. Eine chemische Verbindung des Zinns und Kupfers dagegen würde eine niedrigere elektromotorische Kraft haben als freies Zinn.

Sobald das Zinn in der erwähnten Legierung fortgelöst wird, wird die elektromotorische Kraft sofort sinken, bis sie gleich der der chemischen Verbindung gegen Platin ist. Wenn man in diesem Stadium die Legierung analysiert, erhält man die Zusammensetzung der Verbindung. Auf diese Weise wurde eine Verbindung der Formel $Cu_3 Sn$ entdeckt.

Zweitens kann man bestimmen, ob eine Legierung eine definierte Verbindung enthält, indem man die Gefrierpunkt verschiedener Metallegierungen miteinander vergleicht. Wenn geringe Mengen eines Metalles in einem anderen enthalten sind, so erniedrigt sich im allgemeinen der Gefrierpunkt. Durch allmähliches Hinzufügen von weiteren Mengen des Metalles sinkt der Gefrierpunkt immer weiter, bis er eine tiefste Grenze erreicht. Die Mischung, welche den niedrigsten Schmelzpunkt hat, der sich erreichen läßt, wird „eutektische" Legierung genannt. Die Zusammensetzung dieser Legierung braucht nicht die einer definierten Verbindung zu sein. Auch Metalle, die keine Verbindungen miteinander bilden, zeigen diese Erscheinung. Wenn aber eine Verbindung gebildet wird, so steigt der Schmelzpunkt bei allmählichem Zusatz des zweiten Metalles bis zu einem Maximum, und die Verbindung, welche den höchsten Schmelzpunkt hat, entspricht einer definierten Formel. Ein weiterer Zusatz des zweiten Metalles verursacht wiederum eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der definierten Verbindung, welche immer fortschreitet, bis eine zweite eutektische Legierung gebildet wird, welche aus einer Mischung der Verbindung mit einem Überschuß des zweiten Metalles besteht. Durch ein weiteres Hinzufügen desselben steigt wieder der Schmelzpunkt manchmal bis zum Schmelzpunkt des zweiten Metalles. In diesem Falle ist nur eine Verbindung der beiden Metalle möglich. Es kann jedoch der Fall ein-

treten, daß die Temperatur, nachdem sie eine bestimmte Höhe erreicht hat, durch einen weiteren Zusatz des zweiten Metalles wieder fällt. Dann zeigt die höchste erreichte Temperatur die Existenz einer zweiten Verbindung an. Dies kann sich sogar noch ein drittes Mal wiederholen. Auf diese Weise ist es möglich, die definierten Verbindungen zweier Metalle nachzuweisen. Auch bei Legierung von drei Metallen hat diese Methode, obwohl dann das Verfahren komplizierter ist, zur Entdeckung einiger definierter Verbindungen geführt.

Im allgemeinen stellt man die Legierungen in der Weise dar, daß man die Metalle miteinander schmilzt, oder indem man das eine Metall schmilzt und das andere einträgt. Es ist jedoch auch möglich, dadurch Legierungen herzustellen, daß man das Gemisch der pulverigen Metalle einem sehr hohen Druck aussetzt.

„Leichtflüssige Legierungen.“ — Einige der eutektischen Legierungen sind „leichtflüssige“ Legierungen. „Woods Legierung“ besteht aus 2 Teilen Zinn, 2 Teilen Blei, 7 oder 8 Teilen Wismut und 1 oder 2 Teilen Kadmium. Sie schmilzt bei 66 bis 71 °. Eine Legierung (Lipowitz'), welche bei 60 ° schmilzt, besteht aus 4 Teilen Zinn, 8 Teilen Blei, 15 Teilen Wismut und 3 Teilen Kadmium.

Die wenigen Legierungen mit bestimmter Zusammensetzung sind: $ZnPt$, Zn_3Hg, Cd_2Tl, Al_3Mn, Sn_4Pt, Cu_3Sn, $PtHg_2$. Es wurden Versuche gemacht, die Bestandteile einer Legierung dadurch voneinander zu trennen, daß man einen hochgespannten Strom durch die geschmolzene Legierung leitete. Man erwartete, daß eine Elektrolyse auftreten würde. Es ließ sich jedoch kein Anzeichen einer solchen entdecken, die Legierung leitete als Ganzes den Strom.

Folgende Legierungen finden eine praktische Anwendung:

Natriumamalgam stellt man dar, indem man kleine Natriumstücke in Quecksilber einträgt, welches unter einer Decke eines schweren Paraffinöles erwärmt wird. Im flüssigen Zustand enthält es weniger als 1,5 % Natrium, in festem ist sein Gehalt davon höher. Man benutzt es für Herstellung von naszierendem Wasserstoff; denn es wird von Wasser nur langsam angegriffen, während verdünnte Säuren es sehr schnell zersetzen. Wenn man diese Legierung zu einer konzentrierten Ammoniumchloridlösung gibt, tritt eine merkwürdige Erscheinung auf. Das Amalgam schwillt sehr stark an, behält aber sein metallisches Aussehen. Das Produkt ist weich und von butteriger Konsistenz. Es kann ein Ammoniumamalgam sein und die komplexe Gruppe NH_4 oder wahrscheinlicher $(NH_4)_2$ enthalten. Beim Stehen zersetzt es sich sehr schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Der Zusatz von ein wenig Magnesium zu Nickel erniedrigt dessen Schmelzpunkt ganz bedeutend und macht dieses Metall dehnbar und hämmerbar. In gleicher Weise verbessert ein geringer Zusatz von Aluminium zu Eisen dessen Eigenschaften. Dieses Produkt nennt man „Mitis-Stahl“.

„Galvanisiertes Eisen“ stellt man dar, indem man reine Eisenbleche durch geschmolzenes Zink gehen läßt. Dieses legiert sich mit dem Eisen an dessen Oberfläche. Solche Bleche werden in Form von Wellblech vielfach zum Bedachen von Gebäuden verwendet. Da das Zink elektropositiver ist als das Eisen, wird das Eisen dadurch vor Rost geschützt. Ebenso wird auch Eisen verzinnt. In diesem Falle wird es aber, wenn es Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, leicht rosten; denn das Eisen ist elektropositiver als das Zinn und wird daher von der im Wasser enthaltenen Kohlensäure leichter angegriffen als das Zinn. Das Rosten schreitet dann um

so schneller fort, da das Eisen mit dem Zinn ein galvanisches Element bildet.

Um dem Handelsblei das darin enthaltene Silber zu entziehen, wird Zink in dem geschmolzenen Metall verrührt. Das Zink nimmt das Silber auf und steigt an die Oberfläche des Bleies, von wo es nach dem Erkalten abgehoben werden kann. Das Silber wird von dem leichter flüchtigen Zink durch Destillation getrennt. Das Blei wird vom Zink geschieden, indem es in einer oxydierenden Atmosphäre geschmolzen wird. Das leicht oxydierbare Zink wird zuerst oxydiert und kann als Zinkasche entfernt werden. Diesen Prozeß nennt man Parkes Bleientsilberungsverfahren.

Die Legierungen des Zinks mit Kupfer heißen Messing, Muntz-Metall und Tombak. Das englische Messing enthält gewöhnlich 70 % Kupfer und 30 % Zink. Es wird dargestellt, indem Kupfer geschmolzen und in dieses geschmolzenes Zink eingetragen wird. Durch einen Zusatz von Nickel (*Cu* 52 %, *Zn* 23 %, *Ni* 15 %) entsteht.

„Neusilber“, aus welchem Löffel, Gabeln und Münzen hergestellt werden. Für galvanisch versilberte Metallwaren wird diese Legierung als Unterlage benutzt, indem darauf das Silber aus einem Bade elektrolytisch niedergeschlagen wird, welches das Doppelzyanid des Silbers und Kaliums gelöst enthält. Wenn Zink oberflächlich mit einer Schicht Zinkamalgam bedeckt wird, so wird es von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen und wird daher als negativer Pol für die meisten Batterien benutzt. Nur wenn Zink in Verbindung mit einem weniger positiven Metall ist, wird von diesem Wasserstoff entwickelt, während sich Zink löst.

„Aluminiumbronze“ ist eine Legierung von Aluminium mit Kupfer, welche 2 bis 11 % Aluminium

enthält. In der Farbe gleicht sie dem Golde und wird für Schmuckimitationen verwendet.

„Ferrochrom“ und „Ferromangan“ werden durch gleichzeitige Reduktion von Eisen- und Chrom- oder Eisen- uud Manganerzen hergestellt. Ein Zusatz geringer Mengen dieser Legierung zum Eisen verbessert dessen Eigenschaften. Eisen mit etwa 10 % Mangan heißt „Spiegeleisen“, da es in großen, glänzenden Tafeln kristallisiert. Auch Wolfram wird manchmal dem Eisen zugefügt, um die Härte zu erhöhen.

„Pewter“ ist eine Legierung von 80 % Blei mit 20 % Zinn. Bleilot besteht aus 2 Teilen Blei und 1 Teil Zinn, „Britannia-Metall“ aus gleichen Teilen Messing, Zinn, Antimon und Wismut.

„Bronze“ ist die älteste Legierung. Man stellt sie durch gleichzeitige Reduktion von Zinn- und Kupfererzen her. Sie besteht oft aus 22 Teilen Zinn und 78 Teilen Kupfer. Durch geringe Mengen Phosphor wird die Härte der Bronze bedeutend erhöht.

„Spiegelmetall“ für astronomische Spiegel stellt man durch Legieren von 32 Teilen Zinn mit 17 Teilen Kupfer und 1 Teil Arsen her. Es hat einen außerordentlich hohen Glanz. Kupfergefäße können leicht verzinnt werden, indem man in denselben Zinn schmilzt und das überschüssige Metall ausschüttet. Für Kochzwecke werden häufig verzinnte Kupfergefäße verwendet.

„Letternmetall“ ist eine Legierung von Blei und Antimon, und zwar mit 18 % des letzteren. Beim Erstarren dehnt es sich ein wenig aus und gibt daher einen genauen Abdruck der Gießform, deshalb wird es für die Buchdruckerlettern verwendet.

Der „Pattinson-Prozeß“ ist ebenso, wie Parkes Prozeß, ein Verfahren zur Entsilberung von Rohblei. Das Blei wird geschmolzen und teilweise erkalten ge-

lassen. Der feste Teil besteht aus nahezu reinem Blei, während der noch flüssige das Silber enthält. Durch Wiederholung dieses Verfahrens kann das Blei fast völlig vom Silber befreit werden. So kann man eine silberreiche Legierung erhalten, der das Blei durch Abtreiben entzogen wird.

„Osmiridium" ist eine natürliche Legierung des Osmiums und Iridiums. Sie ist außerordentlich hart und wird für Spitzen von Goldfedern und für Achsen von kleinen Rädern verwendet. Platin mit 10 % Iridium braucht man für Tiegel.

Eine Legierung von Kupfer und Silber wird für Münzen verwendet. Die englischen Münzen enthalten 7,5 % Kupfer. Die Legierung muß sehr schnell erkalten, sonst verliert sie ihre Homogenität. Auch Gold wird für Münzzwecke mit Kupfer legiert, da reines Gold ein zu weiches Metall ist. Die englischen Goldmünzen enthalten 11 Teile Gold auf 1 Teil Kupfer. In Frankreich und den Vereinigten Staaten werden 9 Teile Gold auf 1 Teil Kupfer verwendet. Der Goldgehalt solcher Legierungen wird in „Karat" ausgedrückt. Reines Gold ist „24karätiges Gold", „18karätiges Gold" enthält 18 Teile Gold auf 6 Teile Kupfer.

Das Studium der Chemie der Metallegierungen wurde lange vernachlässigt, und erst in den letzten Jahren hat man viel darin gearbeitet. Es ist merkwürdig, daß die erfolgreiche Lösung vieler chemischer Probleme von der sorgfältigen Prüfung der Klasse von Körpern erwartet werden muß, welche in alten Zeiten zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt hat.

Sachregister.

Äther 112.
Äthylen 47.
Aldehyde 110.
Alkohole 85. 109. 110.
Aluminate 98.
Aluminium 12. 21.
Aluminiumhydroxyd 97.
Amalgame 235.
Ameisensäure 137.
Amine 111. 207.
—, Salze der 214.
Ammoniak 41. 47. 54.
Ammoniumhalide 83.
Ammoniumhydroxyd 107.
Antimon 21.
Antimonhydrid 50.
Antimonide 218.
Argentamine 217.
Argentocyanide 226.
Argon 8.
Arsen 21. 23.
Arsenwasserstoff 50.
Arsenate 156.
Arsenide 218.
Arsenite 164.
Atmosphäre 4.
Auramine 217.
Azetylen 41. 47.

Barium 11. 21.
Bariumdioxyd 114.
Bariumoxyd 96.
Basische Oxyde 95.
Basische Salze 128.
Basizität 152.
Bauxit 12.
Benzol 62.
Beryllium 11. 21.
Biuret 211.
Blei 21. 23. 33.
Bleichloride 79.
Bleihydroxyd 97.
Bleichpulver 170.
Bor 21. 22.
Borfluorid 76.
Borhydrid 49.
Borate 129.
Boride 228.
Brins Verfahren 17.
Brom 15. 20. 30.
Bromwasserstoff 44. 53.
Bromate 173.
Bronze 237.

Cadmium 23.
Cadmiumhydroxyd 97.
Cäsium 11.
Cäsiumhydroxyd 92.
Cer 21.
Chemische Reaktionen, Geschwindigkeit von 44.
Chlor 15. 20. 27.
Chlorate 171.
Chlorwasserstoff 43. 52.
Chlormonoxyd 169.
Chlorochromate 181.

Chlorperoxyd 172.
Chlorstickstoff 75.
Chlorsulfonsäure 181.
Chromamine 215.
Chromate 182.
Chromhalide 80.
Chromhydroxyd 97. 98.
Chromicyanide 226.
Chromsäure 183.
Chromylchlorid 181.
Cupramine 216. 217.

Eisen 21. 23. 25.
Eisenhalide 80.
Eisenhydrid 40.
Eisenhydroxyde 97.
Eisen, verzinktes 235.
—, verzinntes 235.
Elektrisches Potential 30.
Elektrolyse 10.
Elemente 9.
—, Eigenschaften der 34. 35. 36. 37.
—, Trennung der 9.
Essigsäure 138.

Ferrizyanide 223.
Ferrochrom 237.
Ferromangan 237.
Ferrozyanide 223.
Fluor 15.
Fluorwasserstoff 43. 52.
Flußmittel 21.

Gallium 13.
Galliumhydroxyd 97.
Galvanisiertes Eisen 235.
Gasen, Lösung von 5.
Germanium 23.
Germaniumhydroxyd 97.
Gold 14. 17.
Goldchlorid 73.
Goldzyanide 226.
Grahams Gesetz 5.
Guanidin 207.

Halide 64.
—, Doppel- 69.
Halogenen, Hydride von 43.
Harnstoff, 209.
Helium 7.
Hydrazin 54. 108.
Hydride 40.
Hydrolyse 68.
Hydrosulfide 87. 102. 103. 104.
Hydrosulfite 200.
Hydroxyde 87. 90. 91. 92. 93.
—, Eigenschaften von 98.
Hydroxylamin 108.
Hypobromite 173.
Hypochlorite 169.
Hypojodite 174.
Hyponitrite 167.
Hypophosphate 166.
Hypophosphite 164.

Inaktive Gase 7.
Indikatoren 93.
Indium 23.
Indiumhydroxyd 97.
Ionen, Farbe der 82.
Iridium 17.

Jod 15. 20. 30.
—, Halide von 76.
— Jodate 174.
Jodometrie 199.
Jodoniumverbindungen 113.
Jodstickstoff 75.
Jodwasserstoff 44.

Kalium 11. 23.
Kaliumhydroxyd 92.
Kaliumtetroxyd 114.

Kalzium 11. 21.
Kalziumoxyd 95.
Kalziumchlorid 170.
Karbamate 208.
Karbamid 209.
Karbide 47. 230.
Karbonate 131.
—, saure 134.
—, natürliche 134.
Kobalt 21. 23.
Kobaltamine 215.
Kobalthalide 80.
Kobalthydroxyd 97.
Kohlegas 16.
Kohlenstoff, Säuren des 137.
Kohlenstoffchlorid 74.
Kohlenstoffhydride 41.
Kohlenstoffmonoxyd 115.
Kohlenstoffoxysulfid 136.
Kohlenwasserstoffe 58.
Komplexen Gruppen, Oxyde von 107.
Komplexe Moleküle 58. 122.
Kupfer 13. 23. 30.
Kupferchlorid 71.
Kupferhydroxyd 97. 98.
Kupferjodid 72.
Kupferzyanide 227.
Krypton 8.

Lanthan 21.
Lanthanhydroxyd 97.
Legierungen 231.
—, leicht schmelzbare 234.
Letternmetall 237.
Lithium 11. 15.
Lithiumhydrid 40.
Lithiumhydroxyd 92.
Löslichkeitsprodukte 104. 105. 106.
Löslichkeit von Gasen 5.
Lot 237.
Luft 4.
—, Analyse der 6.
—, flüssige 34.

Magnesium 11. 21.
Magnesiumhydroxyd 97.
Mangan 23.
Mangandioxyd 126.
Manganhalide 80.
Manganhydroxyde 98.
Manganate 184.
Manganizyanide 226.
Marshs Arsennachweis 51.
Massenwirkung 18. 79.
Merkuramine 217.
Messing 236.
Meteoreisen 40.
Methan 41. 47.
Mischungen 3.
Molybdate 185.
Molybdänhalide 80.
Münzmetall 238.

Naszierender Zustand 50. 55.
Natrium 11. 23. 24.
Natriumdioxyd 114.
Natriumhydrid 40.
Natriumhydroxyd 92.
Neon 8.
Neusilber 236.
Neutrale Oxyde 122.
Neutralisation 93.
Nickel 13. 21. 23.
Nickelhalide 80.
Nickelhydrid 55.
Nickelhydroxyd 99.
Niob 21.
Nitrate 153.
Nitride 205.
Nitrite 162.

Osmiridium 238.
Osmium 17.

Osmose 142.
Osmozyanide 226.
Oxalsäure 140.
Oxydation 81.
Oxyde 87.
—, Bildung der 100. 101.
Ozon 30.

Palladium 17.
Palladiumhalide 82.
Palladiumhydrid 40.
Parkes Verfahren 236.
Pattisons Verfahren 237.
Perborate 203.
Perchlorate 172.
Perchromsäure 202.
Perjodate 174.
Perkarbonate 203.
Permanganate 184.
Peroxyde 114.
Persulfate 202.
Pewter 237.
Phosphamide 211.
Phosphate 152.
Phosphide 47. 218.
Phosphoniumhalide 83. 84.
Phosphor 23.
Phosphorsäuren 157.
Phosphorhalide 83.
Phosphorhydrid 47. 48.
Phosphorwasserstoffe 111.
Platin 17.
Platinhalide 82.
Platinhydrid 40.
Polymerisation 62.
Potential, elektrisches 30.

Quecksilber 17. 29.
Quecksilberjodid 72.

Radium 38.
Reduktion 33. 81.
Rhodium 17.
Rubidium 11. 23.
Rubidiumhydroxyd 92.
Ruthenium 17.
Ruthenozyanide 226.

Säuren 51. 87.
—, Meta- 150.
—, Ortho- 150.
—, Pyro- 151.
Säurechloride 149.
Salpetersäure, Wirkung auf Metalle 118.
—, Oxydation mit 120.
Sauerstoff 17. 19.
Schwefel 16. 29.
Schwefelhalide 76.
Schwefelhydrid 43. 51.
Schwefeltrioxyd 187.
Schweflige Säure 176. 179.
Schwefelsäure 188.
Selen 16. 29.
Selenhalide 76.
Selenhydrid 51.
Selenate 193.
Selenide 87
Selenige Säure 177. 179.
Selensäure 192.
Silber 14. 17. 21. 30.
Silberhydroxyd 97. 98.
Silberoxyd 98.
Silikate 141.
Silizide 231.
Silizium 21. 22.
Siliziumfluorid 76.
Skandium 21. 37.
Skandiumhydroxyd 97.
Spinelle 124.
Stahl 27.
Stickstoff 28.
—, Sauerstoffverbindungen des 159.

Stickstoffoxyd 121.
Stickstoffoxydul 117.
Stickstoffdioxyd 121.
Stickstoffwasserstoffsäure 54.
—, Salze der 206.
Strontium 11. 21.
Strontiumoxyd 95.
Sulfamide 213.
Sulfate 193.
Sulfide 87.
Sulfite 179. 180.
Sulfonate 178.
Sulfurylchlorid 180.

Tantal 20.
Tellur 16. 29.
Tellurate 193.
Tellurhalide 76.
Tellurhydrid 51.
Telluride 87.
Tellurige Säure 180.
Tellursäure 192.
Thallium 21. 23.
Thalliumhydroxyd 97.
Thermische Daten 175.
Thiokarbonate 136.
Thionate 201.
Thiosäuren 157.
Thiosulfate 198.
Thorium 21.
Thoriumhydroxyd 97.
Titan 21. 22.
Titanhydroxyd 97.

Unlösliche Substanzen 88.
Uranate 185.
Uranhalide 80.

Valenz 77.
Vanadate 157.
Vanadium 21.
Verbindungen 3. 39.
–, Einteilung der 39.

Wasser 42. 46. 47.
—, Kristallisations- 68.
Wasserstoff 16. 32.
—, Brom- 44. 46. 48.
—, Chlor- 43. 46. 48.
Wasserstoffdioxyd 115.
Wasserstoff, flüssiger 8.
—, Fluor- 43.
—, Jod- 44. 48.
Wismut 21.
Wismuthydroxyd 97.
Wolframate 185.
Wolframhalide 80.

Xenon 8.

Ytterbium 21.
Yttrium 21.
Yttriumhydroxyd 97.

Zink 23. 24.
Zinkhydroxyd 97.
Zinkate 97.
Zinn 21. 23. 31.
Zinnchloride 79.
Zinnhydroxyde 97.
Zirkoniumhydroxyd 97.
Zyanide 219. 221.
Zyanwasserstoffsäure 220.

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE